
22102079326

Anorganische Fermente.

Darstellung kolloidaler Metalle auf elektrischem Wege
und
Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften.

Kontaktchemische Studie

von

Dr. phil. Georg Bredig
Privatdozent der Chemie a. d. Universität Leipzig.

Mit 6 Figuren im Text.

Leipzig
Verlag von Wilhelm Engelmann
1901.




WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

Seinem verehrten Lehrer,

Herrn **Prof. W. Ostwald,**

dem Begründer der modernen Lehre von der Katalyse,

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Inhalt.

A. Die Darstellung kolloidaler Lösungen durch elektrische Zerstäubung und ihre Eigenschaften:

I. Einleitung . . . . S. 9

II. Allgemeine Eigenschaften der Kolloide, besonders der Sole . S. 10

a) Diffusion, b) Arbeit bei Entfernung des Lösungsmittels, c) elektrische Wanderung, d) Koagulation, e) Adsorption, f) Irreversible Zustandsänderungen und Hysteresis, g) Undurchlässigkeit für andere Kolloide, h) Optische Inhomogenität, i) Elektrische Herstellung von Solen.

III. Neue, elektrische Darstellung kolloidaler Lösungen . . . . S. 22

a) Geschichtliches über die Herstellung fein verteilter Metallschichten durch elektrische Zerstäubung, b) Herstellung und Eigenschaften von Goldsol, c) von Platinsol, d) von Palladiumsol und Iridiumsol, e) von Silbersol, f) von Kadmiumsol.

B. Die fermentähnlichen, katalytischen Wirkungen des kolloidalen Platins und anderer Metalle, ihre Gesetze und ihre Lähmungen, besonders bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

(Auszug aus Untersuchungen des Verfassers in Gemeinschaft mit R. Müller von Berneck, K. Ikeda u. W. Reinders.)

I. Einleitung . . . . S. 37

a) Definition der Katalyse nach Ostwald, b) Analogie der Fermentwirkungen mit den Kontaktwirkungen besonders von Metallen, c) Die kolloidalen Metallflüssigkeiteu, d) Vergleich der Wirkungen von kolloidaler Platinflüssigkeit mit denen von gewöhnlichem Platinmohr.

II. Die chemische Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds . . . . S. 47

a) Geschichtliches, b) Die Methode der Geschwindigkeitsmessung bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, c) Die Grössenordnung der katalytischen Wirkung anorganischer Fermente, d) Die kinetische Zersetzungsgleichung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff ist bei der Katalyse durch Platin in nahezu neutraler und saurer Lösung von der ersten Ordnung, e) Die Wasserstoffsuperoxydkatalyse in alkalischer Lösung, f) Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit, g) Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

III. Die Vergiftungserscheinungen bei den kolloidalen anorganischen Katalysatoren wie bei den Fermenten . . . . S. 65

Vergiftung durch a) Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, b) Blausäure, c) Jodcyan, d) Jod, e) Brom, f) Anilin, g) Hydroxylamin, h) Amylnitrit und salpetrige Säure, i) Arsenwasserstoff, j) arsenige Säure, k) Phosphor und Phosphorwasserstoff, l) Kohlenoxyd, m) Nitrobenzol, Pyrogallol und Oxalsäure, n) Kaliumchlorat, o) Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid, p) Natriumthiosulfat, q) Natriumsulfit, r) Flusssäure und Fluorkalium, s) Wirkung indifferenter Stoffe, t) Wirkung von Elektrolyten, u) Zusammenfassender Vergleich zwischen der Lähmung der Katalyse bei Blut und bei kolloidalem Platin.

IV. Schluss . . . . S. 88

a) Einige der bisherigen Erklärungsversuche der Katalyse, b) Zusammenfassung.

A. Die Darstellung kolloidaler Lösungen durch elektrische Zerstäubung und ihre Eigenschaften.

I. Einleitung.

Von den Kolloiden und Krystalloiden sagt schon Graham[1], welcher zuerst den Unterschied zwischen diesen beiden grossen Klassen aufgestellt hat: „Sie erscheinen wie verschiedene Welten der Materie und geben Anlass zu einer entsprechenden Einteilung der Chemie. Der Unterschied zwischen diesen beiden Arten von Materie ist der, welcher zwischen dem Material eines Minerals und dem einer organisierten Masse besteht."

Freilich dürfen wir diesen Satz nicht zu wörtlich nehmen, das Eine aber ist ohne weiteres zuzugeben, dass zum Unterschiede von der Mineralwelt die lebende Materie fast ausschliesslich aus Kolloiden besteht. Den Zweck dieser Massregel werden wir am Schlusse dieser Abhandlung einsehen. Es darf uns nicht Wunder nehmen, dass sich Chemiker und Biologen[2] unausgesetzt mit den Eigenschaften dieser wichtigen Stoffe beschäftigt haben. Hierbei machte sich freilich der Mangel an scharfen experimentellen Definitionen und physikalischen Betrachtungsweisen oft genug fühlbar. Derselbe ist lange Zeit durch ziemlich phantastische Spekulationen[3] ersetzt worden. Erst in neuerer Zeit hat der kolloidale Zustand exakte Untersuchung und Deutung gefunden, wobei namentlich einige aufklärende Bemerkungen von Ostwald[4]) und die klassischen Untersuchungen von Barus und Schneider[5]), Linder und Picton[6]), Bütschli (l. c.) und besonders von van Bemmelen[7]) hervorzuheben sind. Es kann hier nicht meine Absicht sein, eine vollständige

---

[1]) Lieb. Ann. **121**, 68 (1861).

[2]) Vergl. v. Bunge: Lehrb. d. physiol. u. path. Chemie 1898. S. 52. Cohnheim: Chemie der Eiweisskörper. Duclaux: Mikrobiologie **II**, 96. Körner: Jahresber. d. deutschen Gerberschule 1898/99, 1899/1900. Freiberg. Bütschli: Unters. über Strukturen, Leipzig 1898.

[3]) Vergl. z. B. F. Krafft. Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1342 (1896).

[4]) Lehrb. d. allg. Chemie (1. Aufl.) **I**, 527 (1885). Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 172 (1897); **28**, 574 (1900).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chem. **8**, 278 (1891).

[6]) Journ. of. chem. Soc. **61**, 137. 148 (1892). **67**, 63 (1895).

[7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 233 (1897). **23**, 111. 321 (1900). **18**, 14. 98 (1898).

Darstellung der Untersuchungen über den kolloidalen Zustand zu geben, die wichtigsten Punkte findet man in Ostwald: „Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie“ (2. Aufl. S. 25), und in Nernst: „Theoretische Chemie“ (2. Aufl. S. 383—387). An dieser Stelle seien nur diejenigen charakteristischen Merkmale der Kolloide vorgeführt, welche wir später zum Verständnis der in dieser Arbeit zu behandelnden Erscheinungen nötig haben werden.

II. Allgemeine Eigenschaften der Kolloide, besonders der Sole.

a. Diffusion: Als erstes Charakteristikum der Kolloide, welches schon von Graham als entscheidendes Merkmal hervorgehoben worden ist, gilt ihre Eigenschaft, in wässeriger Lösung im Vergleich zu den Krystalloiden nur sehr langsam zu diffundieren. Ein scharfes Merkmal ist diese Eigenschaft nicht, sondern nur ein abgestufter Unterschied der Grössenordnung, so dass es in dieser Beziehung stetige Übergänge von den sehr langsam diffundierenden Kolloiden zu den schneller diffundierenden Halbkolloiden giebt, welch' letztere sich wiederum von den Krystalloiden nur durch ein erheblich höheres Molekulargewicht zu unterscheiden scheinen.

b. Arbeit bei der Entfernung des Lösungsmittels: Ein schon viel schärferes Kennzeichen der kolloidalen Gemische ist die Thatsache, dass die Arbeit, welche nötig ist, um ihre Komponenten, also „Lösungsmittel“ und „Gelöstes“, voneinander zu trennen, einen im Vergleich zu Krystalloidlösungen auffallend kleinen Betrag hat. Bekanntlich besitzen wir in dem osmotischen Drucke der relativen Dampfdruckerniedrigung und der Gefrierpunktserniedrigung ein direktes Mass für diese Arbeit.

Nach den Messungen Pfeffers[1]) ist nun der osmotische Druck einer Gummilösung etwa zehnmal kleiner als der osmotische Druck einer (in Prozenten) gleich konzentrierten Zuckerlösung, und bei Leimlösungen erwies sich der osmotische Druck noch viel geringer.

Ebenso beobachtete Tammann[2]), dass der Dampfdruck des Wassers durch Zusatz erheblicher Mengen von Gelatine und Gummi nur unbeträchtlich herabgedrückt wird.

---

[1]) Osmotische Untersuch. Leipzig 1877. Vergl. auch Linebarger: Sill. Journ. (3) 43, 218. Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 354. Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 381. Linder u. Picton: Journ. chem. Soc. 67, 66 (1895).

[2]) Memoire der Petersburger Akademie 35, No. 9 (1887). Lüdeking: Wied. Ann. 35, 552.

Desgleichen haben Brown und Morris[1]), Paternò[2]), Sabanejew und Alexandrow[3]) bei Stoffen wie Gummi arabicum, Dextrin, Eiweiss etc., in Wasser nur äusserst geringe Gefrierpunktserniedrigungen erhalten.

Aus dieser Thatsache, dass die Trennungsarbeit solcher kolloidaler Gemische so auffallend kleine Beträge (im Verhältnis zu den Krystalloidlösungen) besitzt, kann man zweierlei Schlüsse ziehen:

1. entweder haben die Kolloide in der betreffenden Lösung ein abnorm hohes Molekulargewicht,

2. oder wir haben in den kolloidalen „Lösungen" überhaupt keine Lösungen vor uns, sondern mechanische Gemenge von äusserst feiner Verteilung. Dieser letztere Schluss ist namentlich von Ostwald[4]), Paternò, Barus und Schneider, van Bemmelen, Bütschli u. a.[5]) gezogen worden. In der That verträgt sich auch mit allen experimentellen Thatsachen, wenn wir der immerhin etwas gezwungenen Annahme von Molekulargewichten von der Grösse 1000—50000 entgehen wollen, am besten die Ansicht, dass wir in den meisten kolloidalen Flüssigkeiten nur mechanische Gemenge, zweiphasige Gebilde, mit ungeheurer Oberflächenentwickelung zwischen den beiden Phasen vor uns haben. Auch in diesem Falle noch können wir die beobachtete geringe osmotische Trennungsarbeit erklären

1. aus Verunreinigungen mit Krystalloiden, welche bekanntlich gerade aus Kolloiden sehr schwer zu entfernen sind,
2. aus einer schon eben merklichen, wenn auch sehr geringen Löslichkeit des Kolloids, so dass man nur einen geringen Bruchteil des betreffenden Stoffes wirklich als Krystalloid in Lösung hätte, und dieser die geringe Gefrierpunktserniedrigung bewirken würde.
   Dass letztere dabei nicht konstant ist, liesse sich daraus erklären, dass das Sättigungsgleichgewicht noch nicht eingetreten ist.
3. aus der Arbeit, welche bei Entfernung des Wassers gegen die Adsorption und Benetzung an der ungeheuer entwickelten Oberfläche der Suspension zu leisten wäre. Wir wissen ja durch zahlreiche Untersuchungen[6]), dass alle festen Körper die Fähigkeit

---

[1]) Journ. chem. Soc. 1889, 462.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 457 (1889). Die daselbst gegebenen Zahlen sind zweifelhaft.

[3]) Zeitschr, f. physik. Chem. 9, 88 (1892).

[4]) Lehrb. d. allg. Chem. (1. Aufl.) I, 527.

[5]) l. c.

[6]) Vergl. Winkelmann, Handb. d. Physik. I, 677—682.

haben, Wasserdampf auf ihrer Oberfläche zu verdichten, also hier den Dampfdruck des Wassers stark zu vermindern, und dass viele Körper sich freiwillig benetzen, dass also die Benetzung Arbeit zu leisten vermag.

4. Sogar eine Art von „pseudoosmotischem" Druck kann man sich bei Suspensionen denken. Wie wir weiter unten sehen werden, besitzen im allgemeinen die in einem Medium suspendierten Teilchen eine elektrische Potentialdifferenz gegen dasselbe. Die gleichartigen und daher gleichnamig geladenen Teilchen werden sich also gegenseitig abstossen und daher bis zu einem gewissen Grade das Bestreben haben, sich voneinander zu entfernen. Der suspendierte Stoff wird sich also scheinbar zu verdünnen suchen wie ein Krystalloid.

Ganz besonders für die Auffassung der Kolloide als zweiphasige Gebilde spricht die Thatsache, dass sich sehr viele „Sole", d. h. nach Graham flüssige Kolloide, in vieler Beziehung vollständig ebenso verhalten, wie Suspensionen, welche man künstlich hergestellt hat:

c. Elektrische Wanderung: Zunächst ist von Linder und Picton[1], Coehn[2], Zsigmondy[3], Bredig[4] u. a. gezeigt worden, dass die „gelösten" Kolloide von Schwefelarsen, Eisenhydroxyd, Magdalarot, Hämoglobin, Tannin, Stärke, Gold, Silber, Platin etc. mit einem elektrischen Potentialgefälle oder gegen dasselbe wandern. Dieselbe Eigenschaft besitzen, wie wir aus den Untersuchungen von Quincke u. a.[5] wissen, die Suspensionen feiner Teilchen in Flüssigkeiten, in welchen die suspendierten Teilchen ebenfalls im Potentialgefälle wandern. Sowohl Quincke wie Helmholtz schlossen aus dieser Wanderung der suspendierten Teilchen, dass diese eine elektrische Potentialdifferenz gegen das Medium besitzen, und ebenso kann man, wie schon Coehn (l. c.) angedeutet, die elektrische Wanderung der Kolloide als eine Wanderung der gegen das Wasser elektrisch geladenen, heterogenen, suspendierten Kolloidteilchen auffassen.

d. Koagulation: Am auffallendsten aber ist die Ähnlichkeit der Flockungserscheinungen (Koagulation) bei kolloidalen Solen und Suspensionen durch Zusatz gewisser Stoffe:

---

[1]) Journ. chem. Soc. 1892, 160.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 63.
[3]) ibid. 4, 546.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 954.
[5]) Vergl. Winkelmann: Handb. d. Physik III (1), 502. 509. Heydweiller: Wied. Ann. 66, 535. A. Coehn: ibid. 66. 1191 (1898).

Nach Barus[1]) und Bodländer[2]) u. a. werden feine Suspensionen von Tripel, Kaolin etc. in Wasser oft durch äusserst geringe Zusätze löslicher Stoffe zum Ausflocken gebracht. Namentlich Bodländer hat gezeigt, dass diese Wirkung fast ausnahmslos von Elektrolyten (*HCl* genügt schon in einer Verdünnung von 1 g in 1500000 g Wasser) hervorgerufen wird, dass dagegen Nichtleiter unwirksam sind. Die gleiche Erscheinung ist bei kolloidalen Lösungen bekannt, welche, wie das Sol von Silber[3]), von Gold[4]), von Platin[5]), von Schwefelarsen[6]) zumeist durch oft sehr geringe Zusätze von Elektrolyten koagulieren, dagegen gegen gleich geringe Zusätze von Nichtelektrolyten unempfindlich sind. Von einer gewöhnlichen chemischen Fällung (wie etwa Silberionen von Chlorionen gefällt werden) der Kolloide durch diese elektrolytischen Zusätze kann hier nicht die Rede sein, denn es finden hier keine stöchiometrischen Umsetzungen statt, und die Menge des fällenden Zusatzes ist meistens verschwindend klein im Verhältnis zu der Menge des von ihm gefällten Koagulums. Von dem fällenden Zusatze werden meist nur Spuren infolge der Adsorption im Koagulum gefunden. Auch sind die Klassen von Elektrolyten, welche alle dieselbe koagulierende Wirkung auf das Kolloid oder die Suspension besitzen, zu verschieden, als dass man ihre Wirkung durch eine ihnen allen gemeinsame chemische Reaktion[7]) mit dem Koagulum erklären könnte.

Alle Autoren (Barus, Bodländer, Lottermoser und von Meyer, Spring (l. c.), Hardy)[8]) kommen darin überein, dass die koagulierende und sedimentierende Wirkung der Elektrolyte auf kolloidale Sole und Suspensionen einen deutlichen Parallelismus zu ihrer elektrischen Leitfähigkeit zeigt, über den sich freilich auch manchmal individuelle Eigentümlichkeiten lagern.

---

[1]) Amer. Journ. of Science 37, 122 (1889).

[2]) Neues Jahrb. f. Mineralogie 1893. **II**, 147. Nachr. d. Kgl. Gesellsch. d. Wiss. Göttingen. 1893, 267. Vgl. auch Spring: Akad. d. Belgique 1900, 483. Daselbst auch ausführlicher Litteraturnachweis.

[3]) Barus u. Schneider: Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 278 (1891). v. Meyer u. Lottermoser: Journ. f. prakt. Chem. (2) 56, 241.

[4]) Faraday: Phil. Trans. 1857. 145. Zsigmondy: Lieb. Ann. **301**, 34.

[5]) Bredig: Zeitschr. f. angew. Chem. 1898.

[6]) Linder u. Picton: Journ. chem. Soc. 1895, 63. Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 184 (1894).

[7]) Natürlich können aber ausser der allgemeinen koagulierenden Wirkung der Elektrolyte in besonderen Fällen noch deren spezielle chemische Reaktionen mit dem Koagulum komplizierend auftreten.

[8]) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 385 (1900).

Es liegen bereits einige Versuche vor, diese koagulierende Wirkung der Zusätze zu erklären: Völlig ungenügend ist die Erklärung von Stark[1]), nach welcher die Abscheidung gelöster Luft an den suspendierten Teilchen infolge des Zusatzes die Koagulation verursacht. Vor allen Dingen erklärt diese Theorie von Stark den tiefgreifenden Unterschied in der fällenden Wirkung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten in keiner Weise. Auch ist die Löslichkeitsverminderung der Luft durch die geringfügigen Elektrolytzusätze, welche schon Ausflockung hervorrufen, viel zu klein, um zur Erklärung zu dienen.

Besonders aber wird die Starksche Theorie durch Versuche widerlegt, welche ich mit kolloidalen Solen von Gold, Silber und Platin angestellt habe. Dieselben wurden unter der Luftpumpe von ihrem Gasgehalt befreit. Es entwichen reichlich Gasblasen, und nach der Theorie von Stark hätte nun diese Gasentwickelung eine „Pseudofällung", d. h. Koagulation des Sols bewirken müssen. Statt dessen zeigten die Sole beim Auspumpen keine Fällung und hatten, nachdem sie von Luft befreit waren, noch immer die Fähigkeit behalten, mit ausgekochter Schwefelsäure zu koagulieren. Die Starksche „Theorie" ist also hier nicht bestätigt worden, denn die Koagulation ist unabhängig vom Gasgehalt.

Überhaupt dürfte jede Theorie der Sedimentierung von vornherein aussichtslos sein, welche nicht die speziellen elektrischen Eigenschaften der Kolloide und Suspensionen einerseits und der Elektrolyte andererseits berücksichtigt.

Wir wissen nun

1. aus den Untersuchungen von Quincke, Coehn u. a. (l. c.), dass Suspensionen und Kolloide eine elektrische Potentialdifferenz gegen das umgebende Medium besitzen,

2. aus den Untersuchungen von Lippmann, Ostwald[2]), Krouchkoll, Rothmund[3]) u. a., dass die Oberflächenspannung zweier Medien gegeneinander eine Funktion ihrer Potentialdifferenz ist, und dass diese und also auch die Oberflächenspannung durch Zusätze gewisser Ionen um ganz erhebliche Beträge geändert werden kann[4]).

Nun hat in der That in letzter Zeit Herr Hardy[5]) gezeigt, dass das Vorzeichen der elektrischen Wanderungsrichtung also auch der Potentialdifferenz eines Kolloids, resp. einer feinen Suspension gegen das

---

[1]) Wied. Ann. 68, 117 (1899).

[2]) Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) **II** (1), 922. 926.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 1 (1894).

[4]) Vgl. Nernst: Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 29; 7, 254. H. Luggin: ibid. 4, 293.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 385 (1900).

Medium durch den Zusatz gewisser Ionen geändert werden kann. Wir haben hier also ein gewisses Analogon der gewöhnlichen kapillarelektrischen Erscheinung. Diese Analogie geht aber noch weiter:

Aus den theoretischen Betrachtungen über das Lippmannsche Phänomen nach Helmholtz u. a.[1]) wissen wir, dass die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen die Elektrolytlösung dann ein Maximum erreicht, wenn die Potentialdifferenz beider Phasen Null geworden ist. Nun hat Herr Hardy beobachtet, dass die Suspensionen, resp. Kolloide dann am leichtesten zusammenflocken, also ihre Oberfläche zu verkleinern streben, wenn sie mit dem umgebenden Medium „isoelektrisch" geworden sind, d. h. wenn auch ihre Potentialdifferenz gegen das Medium Null ist. Ich möchte daher nun die Theorie[2]) aufstellen, dass es sich auch bei der Koagulation um eine kapillarelektrische Oberflächenverkleinerung handelt, welche um so schneller verläuft, je grösser durch Verminderung der Potentialdifferenz unter gleichzeitiger Adsorption die Oberflächenspannung der Suspension gegen das Medium wird. Da nach Helmholtz u. a. diese Oberflächenspannung in Hardys isoelektrischem Punkte ein Maximum haben muss, so erklärt diese meine Auffassung der Koagulation als „Lippmann-Phänomen" auch die Hardysche Beobachtung, dass gerade die isoelektrischen Kolloide und Suspensionen am instabilsten sind und am schnellsten zusammenflocken, d. h. ihre Oberfläche verkleinern.

Besonders interessante Fälle liefert die elektrische Wanderung und Ladung derjenigen Kolloide, welche selbst Ionen zu liefern im stande sind: Coehn hat schon gezeigt, dass das kolloidale basische Eisenhydroxyd nicht wie andere indifferente Kolloide zur Anode wandert, sondern zur Kathode. Besonders interessant aber ist der von Hardy beobachtete Fall, dass Eiweiss in saurem Wasser elektropositiv ist, also

---

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) **II** (1), 920—948. Rothmund: Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 1 (1894).

[2]) Meine Theorie ist nicht mit der von Hardy (l. c.) nur angedeuteten, von J. J. Thomson herrührenden, wenig klaren Theorie identisch. Zwar macht auch Hardy eine Helmholtzsche Doppelschicht für Kontaktpotential, Wanderungsrichtung und Stabilität der Kolloide verantwortlich, wobei er aber seinen Vorgänger Coehn (l. c.) nicht erwähnt. Ebensowenig ist meine Theorie identisch mit der Theorie von Wetham (Phil. Mag. (5) 48, 474 (1899), wobei bemerkt sei, dass auch ich (Zeitschr. f. angew. Chem. 1898) bereits früher das elektrostatische Feld der Ionen zur Erklärung ihrer sedimentierenden Wirkung herangezogen habe. Der von Linder u. Picton, Schulze u. a. [Journ. f. prakt. Chem. (2) 25, 431 (1882)] gefundene Einfluss der Wertigkeit des Kations ist wohl auf den grösseren Gehalt an hydrolytisch abgespaltener Säure in Salzen mehrwertiger Metalle zurückzuführen.

zur Kathode wandert, dass es dagegen in alkalischem Wasser elektronegativ ist und also zur Anode wandert. Es sei hier darauf hingewiesen, dass wir es beim Eiweiss mit einem amphoteren Stoffe[1]) zu thun haben, und dass also solche Stoffe diejenigen Vorzeichen der Ladung anzunehmen scheinen, welche das von ihnen gelieferte Ion (also beim Eiweiss in sauren Medien das Kation, in alkalischen Medien sein Anion) besitzt. So ist nach Coehn das basische Kolloid Eisenhydroxyd elektropositiv, in Alkali wird nach Hardy ein Gel der Kieselsäure elektronegativ.

Wie überhaupt die elektrische Potentialdifferenz zweier angrenzenden Medien durch Ionenzusatz beeinflusst werden kann unter Änderung der Oberflächenspannung, darüber können wir uns nach einem zuerst von Nernst[2]) ausgesprochenen Prinzip eine Vorstellung machen: Nach diesem besitzt jedes Ion einen spezifischen Teilungskoëffizienten zwischen zwei Phasen wie jede andere Molekülgattung. Wenn diese Koëffizienten für die beiden Ionen eines Elektrolyten verschieden sind, so muss er die Potentialdifferenz und damit auch die Oberflächenspannung der beiden Medien gegen einander beeinflussen[3]), indem z. B. die Phase, in der das Kation löslicher ist, als das negative Anion, infolge des Überschusses an Kation eine positive Ladung erhält. So würde in dieser Phase also eine ev. schon vorhandene positive Ladung vergrössert oder eine negative vermindert werden und damit parallel auch die Oberflächenspannung der beiden Phasen gegen einander ab- oder zunehmen müssen. Wir verstehen jetzt, warum nach Hardys Befund die elektronegativen Hydrosole gerade durch positive Ionen und die positiven Hydrosole gerade durch negative Ionen in ihrer Oberflächenspannung gegen das Wasser so enorm beeinflusst zu werden scheinen, und warum nach Spring[4]) für die Flockung elektronegativer Suspensionen gerade alle Salze des gleichen Kations alle bei derselben Verdünnung dieses Kations gleich wirken.

e. Die Adsorption[5]): Dass thatsächlich das koagulierend wirkende

---

[1]) Bredig: Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 33 (1899).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 139 (1892), 13, 532 (1894); vergl. auch Luther, ibid. 19, 529 (1896). Christiansen, Wied. Ann. 53, 426. Bose, Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 722 (1900).

[3]) Vergl. Krouchkoll: Ann. Chim. Phys. (6) 17, 156 (1889). Ostwald, Lehrb. II (1), 926. 2. Aufl.

[4]) Bull de l'Acad. de Belgique (Sciences) No. 7. 483 (1900).

[5]) Vergl. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) I, 1084—1098. van Bemmelen: Journ. f. prakt Chem. (2) 23, 324 (1881). Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 321 (1900). Bodländer, Jahrb. f. Mineralogie. Beilage. 12, 52 (1898). Nernst, Theoret. Chem. (2. Aufl.) S. 170. Cohnheim: Chemie der Eiweisskörper. S. 11.

Ion in den Niederschlag mit eingeht, wird u. a. durch Versuche von Linder und Picton[1]), auf welche auch Hardy (l. c.) hinweist, nachgewiesen. Calcium und Baryum wurden in den von deren Salzen koagulierten Schwefelarsenniederschlägen gefunden, während die begleitenden Anionen in der Lösung blieben. Natürlich muss dann hierbei eine gleichzeitige hydrolytische Spaltung der Salze in die adsorbierte Base und die gelöst bleibende Säure stattgefunden haben, was sich auch mit zahlreichen Versuchen van Bemmelens[2]) über die Zerlegung von gelösten Salzen infolge der Absorption durch Hydrogele von Kieselsäure, Zinnsäure, Mangandioxyd etc. deckt.

Es sei hier nur noch auf die bekannte Eigenschaft der Suspensionen und kolloidalen Niederschläge hingewiesen, ganz erhebliche Mengen von gelösten Stoffen, besonders auch von Salzen, Säuren und Basen mit niederzureissen, bis ein gewisses Teilungsgleichgewicht dieser Stoffe zwischen Lösung und Niederschlag eingetreten ist. Diese Gleichgewichte sind namentlich von van Bemmelen[3]) so vortrefflich untersucht worden, dass es an dieser Stelle genügt, auf seine jüngste Abhandlung und die dort ausführlich angegebene Litteratur über diesen Gegenstand hinzuweisen, der für die Agrikulturchemie, Färberei, Gerberei, Physiologie, analytische Chemie etc. bekanntlich von höchstem Interesse ist.

Freilich sind wir zur Zeit von einer vollkommenen Theorie der Adsorption noch weit entfernt. Eine jede solche muss aber, wie im Anschluss an von Gibbs entwickelte Grundsätze Ostwald[4]) betont hat, als wesentliches Element einerseits die Änderung der freien Energie der Oberfläche zwischen den Medien als Funktion der chemischen Zusammensetzung der Grenzschichten und andererseits, wie ich betonen möchte, auch die erwähnten kapillarelektrischen Phänomene unter dem Einflusse der Ionenzusätze enthalten.

f. Irreversible Zustandsänderungen und Hysteresis: Eine sehr häufig auftretende Eigenschaft der Kolloide und besonders der Sole ist es, sich allmählich von selbst und sehr langsam in stabilere Zustände zu begeben. Während die Eigenschaften einer Krystalloid-

[1]) Journ. chem. Soc. 67, 66 (1895).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 23, 324 (1880). Die landwirtsch. Stationen 35, 83 (1888). Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 360 (1900). Vergl. auch L. Liebermann: Fitticas Jahresber. 1877, 237.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 360 (1900).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 172 (1897). v. Zawidzki: ibid. 35, 77 (1900). J. J. Thomson: Applicat. of Dynamics to Phys. and Chem. S. 234. 251 u. a. (1888). W. Gibbs: Thermodyn. Studien (Deutsch v. Ostwald.) (1892).

lösung, z. B. von Salzsäure, bei gegebener Konzentration und Temperatur und bei gegebenem Drucke stets dieselben bleiben, ändern z. B. manche Sole von Gold, Kieselsäure, Zinnsäure, Gelatine etc. unter gleichen Bedingungen mehr oder weniger schnell ihre optischen Eigenschaften, ihre Viskosität etc.

Schon der Entdecker der Sole, Graham[1]), sagt: „Eine Hinneigung zu freiwilliger Umwandlung, welche manchmal auch bei Krystalloidsubstanzen beobachtet wird, scheint der anderen Klasse von Substanzen allgemein zuzukommen. Die flüssige Kolloidsubstanz wird pektös und unlöslich durch die Berührung mit anderen Substanzen, ohne sich mit diesen zu verbinden, und oft geht jene Umwandlung schon unter dem blossen Einflusse der Zeit vor sich. Die Substanz, welche den Übergang in den pektösen Zustand bewirkt, scheint nur etwas, was doch bevorsteht, zu beschleunigen. Und selbst unter Beibehaltung des flüssigen Zustandes kann eine Kolloidsubstanz sich merklich verändern, anstatt farblos zu bleiben, opalisierend werden; und in dem pektösen Zustande kann der Grad des Gewässertseins infolge innerer Umwandlung ein anderer werden etc."

In engem Zusammenhange mit dieser Eigenschaft, sich langsam umzuwandeln, steht die von van Bemmelen sehr ausführlich untersuchte Eigenschaft der Kolloide, eine „Hysteresis" zu zeigen, d. h. Eigenschaften zu besitzen, welche in deutlicher Weise von der Vorgeschichte des Kolloids, seinem Alter, seiner Vorwärmung und deren Dauer etc. abhängen. So erhielt van Bemmelen[2]) für dieselbe Zusammensetzung des Hydrogels der Kieselsäure und des Kupferoxyds bei zunehmendem Wassergehalt eine andere und von der Zeit abhängige Dampfdruckkurve als wie bei abnehmendem Wassergehalt, was auf irreversible oder sehr langsame Zustandsänderungen des Gels hinweist, welche sich auch direkt zeigten.

Man wird ganz allgemein sagen können: Bei konstanter chemischer Zusammensetzung, konstanter Temperatur und konstantem Druck, bei welchen die meisten gewöhnlichen Krystalloidlösungen konstante Eigenschaften zeigen, ändern viele Hydrosole oder Hydrogele ihren Zustand mehr oder weniger schnell mit der Zeit, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist, und häufig in irreversibler Weise. Wir werden im zweiten Teile dieser Arbeit Gelegenheit haben, auf diesen Satz zurückzukommen. Solche irreversible Zustandsänderungen zeigt auch die That-

---

1) Lieb. Ann. 121, 70.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 233; 18, 100.

sache, dass viele Kolloide, wenn sie einmal durch gewisse Zusätze oder durch Erhitzen[1]) oder Gefrieren[2]) oder Eintrocknen[3]) geronnen sind, oft nicht wieder in Sole oder Gele sich zurückverwandeln (bei erneuter Wasserzugabe etc.).

g. Undurchlässigkeit für andere Kolloide: Es ist eine von Graham gerade zur Trennung der Kolloide von den Krystalloiden benutzte Thatsache, dass ein Kolloid (wie z. B. die Pergamentmembran des Dialysators) zumeist undurchlässig für ein zweites Kolloid ist[4]). (Damit in Zusammenhang dürfte die Thatsache stehen, dass Kolloide besonders leicht von sehr porösen Stoffen adsorbiert werden[5]).) So reissen gewisse kolloidale Fällungen andere kolloidale „gelöste" Stoffe mit nieder, welche sonst allein nicht von dem betreffenden Fällungsmittel gefällt werden. Diese Erscheinung wird bekanntlich vielfach in der Technik zum Klären opalisierender Säfte und zur Herstellung von Farblacken etc. benutzt[6]).

Denken wir uns folgenden Fall: Ein Kolloid *A* sei gleichzeitig mit einem Kolloid *B* als Sol in Lösung. Kolloid *A*, z. B. Gelatine, mag von einem Fällungsmittel *C* in wieder löslicher Form gefällt werden, während Kolloid *B*, z. B. Gold, wenn es einmal in Abwesenheit von *A* gefällt ist, unlöslich werde. Zu diesem Ausfallen von *B* unter Unlöslichwerden gehört, dass die zur Bildung eines Koagulums nötigen Teile des Kolloids *B* zusammendiffundieren können, was auch in Abwesenheit des Kolloids *A* geschieht. In Gegenwart von *A* aber ist nach obigem Satze den Teilen des Kolloides *B* die Möglichkeit genommen, durch das System des Kolloids *A* hindurch zu einem Koagulum zusammenzudiffundieren und dadurch in grösseren Flocken unlöslich zu werden. Ebensowenig kann *B*, während *A* ausfällt, durch *A* hindurchdiffundieren und daher in „Lösung" bleiben. Die Folge wird also die sein, dass beim Zusatze vom Fällungsmittel *C* nicht nur *A* in löslicher Form sich abscheidet, sondern gleichzeitig auch *B*. Die Teilchen des Kolloids *B* sind gleichsam von dem Kolloide *A* gefangen und machen infolgedessen

---

[1]) van Bemmelen: Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 289; 18, 122. Cohnheim: Chemie der Eiweisskörper. S. 4—10.

[2]) Ljubawin: Chem. Centralblatt 1890. I, 515. Nernst: Theoret. Chem. (2. Aufl.) S. 387. Bredig: Zeitschr. f. angew. Chem. 1898.

[3]) Vergl. z. B. das Unlöslichwerden der Kieselsäure durch Eintrocknen. Ostwald: Grundl. d. anal. Chem. (2. Aufl.) S. 26. van Bemmelen: Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 30 (1898).

[4]) Nernst: Theoret. Chem. (2. Aufl.) S. 389.

[5]) Prange: Recueil d. Trav. chim. d. Pays-Pas **9**, 124.

[6]) Vergl. auch Muthmann: Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 983 (1887).

alle physikalischen Änderungen desselben als unzertrennliche Begleiter mit. Ein solcher Fall liegt zum Beispiel beim Sole des Goldes[1]) vor. So wird kolloidales Gold von kolloidaler Zinnsäure bei der Fällung der letzteren mit niedergerissen und ist mit dieser sogar in Salzsäure mit Purpurfarbe wieder zu einem Sole löslich, während es ohne Zinnsäure durch Salzsäurezusatz unlöslich gefällt wird. Ebenso bleibt ein Sol von Gold, welches allein durch geringe Elektrolytzusätze unlöslich koaguliert wird, in Gegenwart eines anderen durch jene Elektrolytzusätze nicht fällbaren Kolloids, wie z. B. in Gegenwart von Gelatine, löslich unter sonst gleichen Umständen. Das Gold „klebt" also förmlich sowohl an der ausfallenden Zinnsäure, wie an der „gelösten" Gelatine oder an der in „Lösung" gehenden Zinnsäure. Wir gelangen zu einem Verständnis dieser Erscheinung durch die Annahme, dass das Kolloid *B* vom Kolloid *A* sowohl im Gel- wie im Sol-Zustand, die wir nur als graduelle Abstufungen einer ungeheuer feinen heterogenen Verteilung im Lösungsmittel auffassen, an ihrer gegenseitigen ungeheuren Berührungsfläche adsorbiert wird. Die Ansicht Zsigmondys, dass solch' ein Gemenge sich wie eine chemische Verbindung verhalte, beruht auf einer unscharfen Definition dieses letzteren Begriffes, der mit den genannten Erscheinungen nichts zu thun hat. Dass es sich hierbei um eine Oberflächenwirkung handelt, geht auch aus der Thatsache hervor, dass gewisse Kolloide durch Körper mit äusserst grosser Oberfläche heftig adsorbiert werden. So giebt z. B. das Hydrosol von As_2S_3 an Tierkohle alles As_2S_3 ab, und ebenso lassen kolloidale Eisenhydroxydlösungen und Congolösungen ihr Sol an Thonoberflächen sitzen[2]). Wahrscheinlich beruht hierauf auch die Färbung von Geweben mit Farbstoffsolen, sowie die klärende Wirkung der Tierkohle bei Rübensäften und die Gerbung des Leders mit Gerbstoffsolen[3]).

h. Optische Inhomogenität: Es ist vielfach beobachtet worden, dass kolloidale Gele und Sole, welche im durchfallenden Lichte den Eindruck eines klaren homogenen Systems machten und selbst unter den besten Mikroskopen keine heterogenen Teilchen entdecken liessen, die grösser als die sichtbaren Lichtwellen wären, sich dennoch optisch[4]) von gewöhnlichen Krystalloidlösungen durch den so-

[1]) Zsigmondy: Lieb. Ann. **301**, 385. Bredig: Zeitschr. f. angew. Chem. 1898.

[2]) van Bemmelen: Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 333. Linder u. Picton: Journ. chem. Soc. 1892, 148. Prange: Recueil d. Trav. chim. d. Pays-Bas 9, 124.

[3]) Körner: 10 Jahresber. d. Deutsch. Gerberschule. Freiberg 1899.

[4]) Verdet: Vorlesungen üb. d. Wellentheorie des Lichtes **II**, 403. Stokes: Phil. Trans. 1852. 463. John Strutt (Lord Rayleigh): Phil. Mag. 1871. Tyndall: die Wärme (4. Aufl.) 595.

genannten Tyndall-Versuch unterscheiden. Ein kolloidales Sol von Eisenhydroxyd liess z. B. unter dem Mikroskop keine suspendierten Teilchen erkennen, zeigte aber deutlich eine diffuse Zerstreuung eines einfallenden Lichtbündels[1]). Während bei echten fluoreszierenden Krystalloidlösungen das diffus zerstreute Licht unpolarisiert[2]) ist, zeigte es sich bei dem Eisenoxydsole und anderen ähnlichen Solen als polarisiert, wie man leicht mit Hilfe eines Nicols erkennen kann. Die Polarisation des diffusen Lichtes ist ein Beweis dafür, dass es reflektiertes Licht ist, und dass somit Flüssigkeiten wie das Eisenoxydsol noch Teilchen enthalten, welche zwar zu klein zur mikroskopischen Sichtbarkeit sind, welche jedoch noch gross genug sind im Verhältnis zur Grösse der Lichtwellen, um diese zu polarisieren. Es dürfte dies der empfindlichste Nachweis einer Inhomogenität sein, den wir für solche Medien besitzen. Da wir mit den besten Mikroskopen noch 0·14 μ erkennen können[3]), während der Durchmesser einer Wasserstoffmolekel nach der kinetischen Gastheorie etwa 0·00016 μ beträgt[4]), so sehen wir, dass die vom Tyndall-Phänomen noch entdeckten, aber mikroskopisch unsichtbaren, suspendierten Teilchen eines Sols höchstens nur 1000 bis 10 000 mal grösser, als die sogenannte Molekulardimension sein können.

i. Elektrische Herstellung von Solen: Es erhebt sich nun die Frage, ob wir kolloidale Sole vielleicht direkt synthetisch erhalten können, wenn wir auf irgend einem Wege einen Stoff mechanisch so fein verteilen, dass seine Teilchen die obige Grössenordnung besitzen. Eine solche Methode zur feinen Zerteilung ist bereits durch Versuche von O. Wiener[5]) bewährt worden, welcher zeigte, dass man durch elektrische Zerstäubung einer Silberkathode im Vakuum auf einer Glimmerplatte sogar noch Silberschichten[6]) von der Dicke 0·00014 μ erhält, also von der sogenannten Molekulardicke. Ich habe nun gefunden, dass man thatsächlich durch elektrische Kathodenzerstäubung von Metalldrähten unter Wasser kolloidale Sole erhält, wie

[1]) Linder u. Picton: Journ. chem. Soc. 1892, 152.

[2]) G. C. Schmidt: Wied. Ann. **60**, 740.

[3]) Vergl. O. Wiener: Die Erweiterung unserer Sinne. Leipzig 1900, 12.

[4]) Vergl. Ostwald: Grundr. d. allg. Chem. (3. Aufl.) S. 82.

[5]) O. Wiener: l. c. S. 14. Wied. Ann. **31**, 666 (1887).

[6]) Es wäre von höchstem Interesse für die Theorie des latenten Bildes etc., mit Hilfe der Wienerschen Methoden zu prüfen, ob sich solche dünne *Ag*-Schichten noch physikalisch entwickeln lassen. Vergl. Ostwald: Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) **II** (1) S. 1078. **II** (2) 704—784. Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 289 (1897). Abegg: Archiv f. wiss. Photogr. **I**, 15. 109. 268. Luther: Arch. f. wiss. Phot. **I**, 274. Schaum: ibid. I, 139. Bredig: Eders Jahrb. 1899, 357.

wir im folgenden sehen werden, so dass die Ansicht, dass die Sole nur äusserstfeine mechanische Suspensionen sind, durch diese synthetische Darstellungsmethode eine neue Stütze erhält.

III. Neue elektrische Darstellung kolloidaler Lösungen.

a. Geschichtliches über die Herstellung fein verteilter Metallschichten durch elektrische Zerstäubung:

Schon in den ersten Anfängen der elektrischen Forschung finden wir Angaben, dass man Metalle mit Hilfe elektrischer Entladungen fein zu zerteilen vermag. Schon van Marum[1]) zerstäubte durch Entladung seiner grossen Elektrisiermaschine Metalldrähte. Ebenso hat Faraday[2]) Golddraht mit dem elektrischen Funken zerstäubt und dadurch rote, blaue und grüne Beschläge aus metallischem Golde erhalten.

Besonders auffallend sind die Zerstäubungen, welche die Kathode bei Vakuumentladungen erleidet.

Plücker[3]) schreibt darüber: „Die Überführung der Materie der Elektroden im Lichtbogen von einer derselben zur anderen ist seit Davy Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen. Die allgemeine Annahme war, dass diese Überführung von der positiven zur negativen Elektrode statthabe. Herr von Breda[4]) wies aber nach, dass dieselbe gleichzeitig auch den umgekehrten Weg, von der negativen zur positiven Elektrode, nehme. In den Geisslerschen Röhren gehen die Metallteilchen lediglich von der negativen Elektrode aus, ohne zur positiven zu gelangen. Hier scheinen Anomalien obzuwalten, denen ähnlich, die sich auf das Auftreten der Wärme an den beiden Elektroden beziehen.“

Nach den Untersuchungen von Hittorf[5]) ist (mit Ausnahme des Eisens) der Widerstand des Glimmlichtes bei gleicher Spannungsdifferenz um so grösser, je leichter das Metall zerstäubt. Auch Aluminium, das von allen Metallen mit am schwersten zerstäubt, wird durch die Entladung wenigstens aufgelockert[6]). Auch Warburg[7]) hat einen Zusammenhang des Kathodengefälles mit der Oberflächenänderung und Zerstäubbarkeit ihres Metalls festgestellt. Crookes[8]) fand unter be-

[1]) Verhandelingen, uitgegeven d. Teylers II Genootschap. 4, 1787. Ostwald: Elektrochemie S. 18.

[2]) Phil. Trans. Faraday 1857, 145. Pogg. Ann. **101**, 313 (1857).

[3]) Pogg. Ann. **105**, 70. [4]) Pogg. Ann. **70**, 326.

[5]) Pogg. Ann. **136**, 25. [6]) Hittorf: Pogg. Ann. **136**, 23 (1869).

[7]) Wied. Ann. **31**, 580 (1887).

[8]) Electrician 27, 197 (1891). Cit nach Lehmann: Die elektr. Lichterscheinungen 1898, 187.

stimmten Umständen die in derselben Zeit zerstäubten Mengen für

	Pd	*Au*	*Ag*	*Pb*	*Sn*	*Pt*	*Cu*	*Cd*	*Ni*	*Ir*	*Fe*	*Al*	*Mg*
zu	108	100	83	75	57	45	40	32	11	10	6	0	0

Die Verstäubung scheint auf einer Verdampfung des Metalls infolge der thermischen Erscheinungen an der Kathode zu beruhen[1]), und zwar scheint diese Verdampfung im Vakuum auch an gekühlten Elektroden[2]) stattzufinden. Überhaupt sollen glühende Platindrähte äusserst fein zerstäuben, wie einige Physiker[3]) nachzuweisen versuchten, nach anderen[4]) soll dafür zugleich ein im Metall okkludierter Gasgehalt und besonders die Gegenwart von Sauerstoff notwendig sein. Dass gerade bei Vakuumentladungen die Elektroden je nach den Umständen die vorhandenen Gase okkludieren oder wieder abgeben, ist eine Thatsache, die jedem mit Vakuumröhren Arbeitenden geläufig ist[5]), und schon von Plücker (1858) und von Hittorf (1879) betont wurde.

Herwig[6]) stellte fest (an Silberelektroden), dass die zerstäubte Menge in keiner Äquivalenzbeziehung zur durchgegangenen Strommenge steht.

Nach den Untersuchungen von Gassiot[7]), Hittorf[8]), Reitlinger und Wächter[9]) wiegt sowohl Zerstäubung wie Wärmeentwickelung bei höheren Gasdrucken und höheren Stromstärken (Bogenentladungen) an der Anode, bei kleineren Drucken (Glimmentladungen) an der Kathode vor.

Schon Plücker hat darauf hingewiesen, dass man durch elektrische Zerstäubung äusserst dünne Metallspiegel zu optischen Zwecken erhalten könne.

Wright[10]) hat zuerst auf diesem Wege durch Kathodenzerstäubung im Vakuum Spiegel von Gold, Silber, Kupfer, Wismut, Platin, Palladium, Blei, Zink, Kadmium, Aluminium, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt, Tellur

---

[1]) Vergl. Kahlbaum: Verhandl. d. naturf. Gesellsch. Basel. **12**, Heft 2. E. Wiedemann: Wied. Ann. **20**, 775 (1883). Naccari u. Bellati: Wied. Beibl. **2**, 720 (1878).

[2]) Hittorf: Wied. Ann. **21**, 130 (1884).

[3]) Lodge: Nature **31**, 268 (1885). Nahrwold: Wied. Ann. **31**, 467 (1887). R. v. Helmholtz: ibid. **32**, 5 (1887). Stewart: Phil. Mag. (5) **48**, 481. Wied. Ann. **66**, 88.

[4]) Berliner: Wied. Ann. **33**, 294 (1888). Elster u. Geitel: ibid. **31**, 126 (1887), **37**, 319 (1889).

[5]) Lehmann: Elektr. Lichterscheinungen S. 192.

[6]) Pogg. Ann. **149**, 532. [7]) Pogg. Ann. **119**, 131.

[8]) Pogg. Ann. **136**, 26. 210. Wied. Ann. **21**, 112. 128.

[9]) Wiener Akad. d. Wiss. II. Abt. **82**, 211 (1880); **85**, 581 (1882).

[10]) Silliman Amer. Journ. (3) **13**, 49 (1877); **14**, 169 (1877).

und Magneteisenstein erhalten. Ebensolche Spiegel sind dann von Kundt[1]), Dessau, Wernicke, Wiener und Mooser zum Teil in grosser Vollkommenheit und mit sehr interessanten optischen Eigenschaften erhalten worden. Bei allen diesen Versuchen geschah die Zerstäubung in Gasen, resp. in Vakuumgefässen, so dass die zerstäubten Teilchen an den Wänden aufgefangen wurden und sich schliesslich wieder zu spiegelnden Flächen vereinten.

Der Versuch, die im Vakuum zerstäubten feinen Teilchen in Wasser isoliert aufzufangen, ist, wie ich erst nach Abschluss meiner Versuche erfuhr, schon einmal von Threlfall[2]) für Platin gemacht worden, nur um ein durch Metall getrübtes Medium nach Tyndall zu studieren. Derselbe beschreibt aber die von mir erhaltenen, intensiv gefärbten Sole nicht und hat sie wohl auch nicht erhalten. Ebenso beschreiben Tichomiroff und Lidow[3]) bereits Versuche, die mir ebenfalls erst später bekannt wurden, bei welchen die Metallelektroden durch einen elektrischen Lichtbogen unter Wasser pulverisiert wurden. Da sie aber mit Elektrolytlösungen arbeiteten, und diese, wie wir sahen, die Sole zum Koagulieren bringen, so haben auch sie ebensowenig wie Threlfall die von mir nunmehr zu beschreibenden Sole weder erstrebt, noch erhalten.

b. Elektrische Herstellung von Goldsol und dessen Eigenschaften:

Zur Herstellung einer kolloidalen Goldlösung benutzt man folgende Versuchsanordnung:

An die Klemmen der Lichtleitung *K* (110 Volt Gleichstrom) schaltet man hintereinander (Fig. 1) das Ampèremeter (*A*), einen Regulierwiderstand (*W*), der bei 110 Volt Klemmspannung 4—12 Amp. giebt (Lampenbatterie oder Flüssigkeitswiderstand) und 2 Elektroden *G*, welche aus je einem etwa 1 mm dicken und 6—8 cm langen Golddraht bestehen. Der eine Golddraht ist durch ein enges Glasrohr *r* (Fig. 2) gesteckt, damit man die Elektroden mit den Händen isoliert anfassen kann. Der Regulierwiderstand wird so lange verstellt, bis man bei Kurzschluss und vorsichtigem Auseinanderziehen der Elektroden unter Wasser, wobei ein kleiner, etwa 1 mm langer Lichtbogen entsteht, ungefähr die gewünschte Stromstärke hat. Nunmehr schreitet man zum eigentlichen Versuch: Eine aussen mit Eis gekühlte Glasschale *S* von ca. 50—100 ccm

[1]) Wied. Ann 27, 59. Dessau: ibid. 29, 353. Wernicke: ibid. 30, 469. Wiener: ibid. 31, 666. Mooser: ibid. 42, 639.

[2]) Phil. Mag (5) 38, 451 (1894).

[3]) Wied Beibl. 8, 232.

Inhalt wird mit sehr reinem, kohlensäurefreiem, destilliertem Wasser von der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit $2-3 \cdot 10^{-6}$ gefüllt. Alsdann bringt man die mit den Händen gefassten Goldelektroden bei der obigen Schaltung in die in Fig. 2 dargestellte Lage, stellt zwischen ihren Spitzen, 1—2 cm unterhalb des Wasserspiegels, Kurzschluss her und entfernt die Spitzen alsdann langsam voneinander um etwa 1 bis 2 mm, wobei sich ein kleiner Lichtbogen herstellt. Solange dieser Lichtbogen ruhig zischt, sieht man nun das Gold in blauen oder purpurroten dunklen Wolken aus der Kathode hervorschiessen und sich teils als Sol, teils als gröbere Teilchen in der umgebenden Flüssigkeit verbreiten. Der Bogen erlischt sehr leicht, man macht dann wieder Kurzschluss und wiederholt das Spiel von neuem unter zeitweiligem Umrühren, bis sich das Wasser in der Schale in eine tiefdunkle Flüssigkeit verwandelt hat. Zu starke Erwärmung ist zu vermeiden, auch darf der Versuch mit einer Wasserfüllung nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst das Goldsol leicht koaguliert.

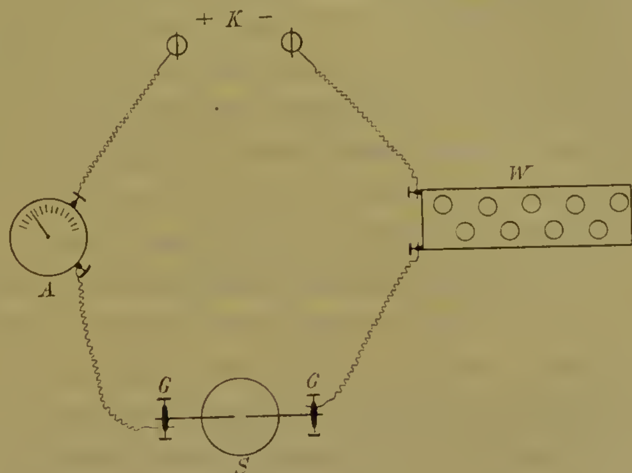


Fig. 1.

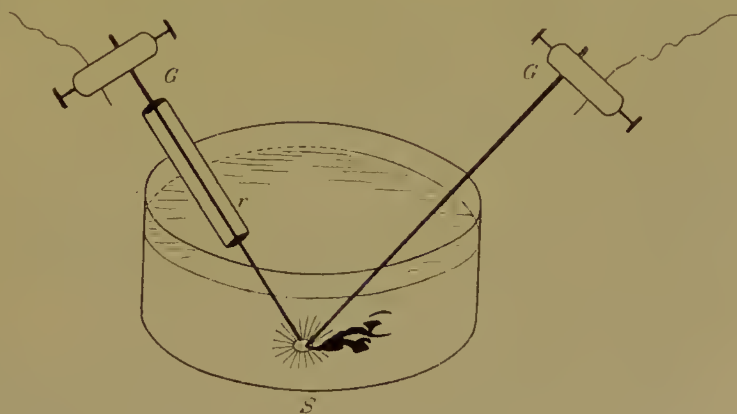


Fig. 2.

In reinem Wasser geht bei Gold die Zerstäubung bei einer Stromstärke von 5—7 Amp. mit 1 mm dicken Drähten ziemlich schlecht, und man erhält fast nur grobe, nicht filtrierbare Suspensionen, bei 10—12 Amp. geht die Zerstäubung besser, und kann man dunkle, blaurote Filtrate durch ein Faltenfilter erhalten.

Eine ganz ausserordentliche Verbesserung der Zerstäubung aber

erzielt man beim Golde durch Zusatz einer Spur Alkali (0·001 normal *NaOH*). Man erhält dann bei einer Stromstärke von 8—10 Amp. unter den obigen Bedingungen eine tiefdunkelrote kolloidale Goldlösung, welche nur wenig grob zerstäubtes Gold auf dem Filter zurücklässt. In den ersten Tagen setzt das Filtrat meist noch etwas metallisches Gold ab, bleibt aber dann ziemlich konstant. Die Farbe des Sols ändert sich je nach der Bereitung in einigen Wochen oder Monaten in blauviolett, bei sorgfältiger Darstellung und besonderer Reinheit des destillierten Wassers aber kann man (auch mit weniger Alkalizusatz) Lösungen bekommen, welche ihre rubinrote Farbe, wenn auch mit einem Stich ins Blaue, noch nach 2 Jahren besitzen.

Durch besondere Versuche habe ich festgestellt, dass bei obigem Verfahren im wesentlichen nur die Kathode zerstäubt. Zu diesem Zwecke wurden Anode und Kathode vor und nach einer kurzen Zerstäubung gewogen. Zu lange kann man den Versuch nicht fortsetzen, da häufig ein teilweises Verschweissen der beiden Elektroden eintritt, das natürlich den quantitativen Versuch vereitelt.

Versuch I:	Gewichtsänderung der	Kathode:	— 0·079 g
	„ „	Anode:	+ 0·039 g
Versuch II:	„ „	Kathode:	— 0·033 g
	„ „	Anode:	+ 0·013 g

Es geraten also Kathodenteilchen in die Nähe der Anode, verschweissen mit derselben und vermehren ihr Gewicht, während die Kathode stets erheblich an Gewicht verliert. Der Lichtbogen unter Wasser lässt also die Kathode zerstäuben, wie bei einer Vakuumentladung, obwohl bei gewöhnlichen Drucken die Entladungen in Luft nach Wächter (l. c.) nicht die Kathode, sondern die Anode zerstäuben. Übrigens liegt in der Zerstäubung der Kathode und der Schonung der Anode beim Funken unter Wasser der Grund, warum der Wehneltsche Unterbrecher nur als Anode brauchbar ist.

Die Eigenschaften des elektrisch hergestellten Goldsols:

Farbe: Die Farbe solcher sorgfältig hergestellten Sole gleicht derjenigen des Rubinglases ebenso, wie diejenige der von Faraday[1]), Zsigmondy u. a. auf chemischem Wege hergestellten Flüssigkeiten, mit welchen sie überhaupt die grösste Ähnlichkeit besitzen. In den meisten Fällen freilich scheinen meine Lösungen leichter als die von Zsigmondy in bläuliche Formen überzugehen. Letztere sind aber

---

[1]) Phil. Trans. 1857, 145. Pogg. Ann. **101**, 313 (1857). Lieb. Ann. **301**, 29. Stoeckl u. Vanino: Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 98 (1899).

dann meist sehr lange haltbar. Ein von mir elektrisch hergestelltes Sol war nach 2 Jahren fast undurchsichtig tief indigoblau geworden, behielt aber diese Farbe auch beim Filtrieren völlig.

Tyndall-Versuch: Ein elektrisch hergestelltes filtriertes Goldsol erscheint im durchfallenden Lichte völlig klar. Die im Mikroskopieren kleinster Gegenstände sehr geübten Herren Dr. Giessler und Dr. Swingle hatten die Güte, diese Lösungen auf meine Veranlassung mit guten Mikroskopen auf suspendierte Teilchen zu untersuchen. Obwohl man bei der angewandten Vergrösserung noch Teilchen von der Grösse 0·14 μ hätte sehen können (Apochromat Apertur 1·30. Brennweite 2 mm. Mit Kompensationsokularen Nr. 8 Vergrösserung 1000, Nr. 18 Vergrösserung 2250), so wurden doch in meinen Goldsolen keine suspendierten Goldteilchen entdeckt. Wenn also solche vorhanden sind, so müssen dieselben kleiner als die obige Grösse 0·14 μ sein.

Dennoch unterliegt es keinem Zweifel, wie auch schon Faraday (l. c.) für die von ihm chemisch hergestellten Goldsole ausgesprochen hat, dass diese Flüssigkeiten heterogene Goldsuspensionen sind, denn dieselben zeigen alle bei intensiver Belichtung mit Sonnen- oder Bogenlicht den Zerstreuungskegel, dessen diffus reflektiertes Licht, vertikal zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtbündels beobachtet, sich durch ein Nicolsches Prisma als polarisiert erwies. Wir haben es hier also mit einer Goldsuspension zu thun, deren Teilchen die sogenannte Molekulardimension höchstens um etwa das 1000- bis 10 000 fache übertreffen. (Vergl. S. 21.)

Die Goldsole sind ohne weiteres durch Papierfilter filtrierbar. Auch Pukallsche Porzellanfilter habe ich für dieselben, freilich nicht ohne grossen Goldverlust, durchlässig gefunden. Die ersten Anteile der Goldlösung, welche durch die Pukallsche Zelle gehen, geben ihr Gold durch Adsorption fast völlig an die poröse Masse ab (vergl. S. 20), erst nach einiger Zeit beginnt das Sol, von Goldgehalt gefärbt, die Zelle zu passieren. Schliesslich aber wird durch die fortgesetzte Adsorption das Porzellanfilter verstopft und lässt dann wieder nur noch reines Wasser durch.

Analyse: Der Goldgehalt des Sols wurde, wie später auch beim Platin, durch Ausfällen des Metalls aus angesäuerter Lösung mittels H_2S bestimmt. Trotz der tiefdunklen Farbe besitzen die „Lösungen" einen nur sehr geringen Goldgehalt. So enthielten z. B. 100 ccm einer solchen ziemlich konzentrierten Lösung nur 14 Milligramme Gold. Natürlich schwankt der Metallgehalt bei jeder Darstellung, kommt aber immer auf ungefähr dieselbe Grössenordnung.

Gefrieren: Lässt man das Sol gefrieren, so wird das Gold, wie bei anderen Solen (vergl. S. 19) unlöslich und fällt aus.

Elektrische Wanderung: Bringt man die Goldlösung in ein U-Rohr mit Elektroden, zwischen welchen eine Potentialdifferenz von 110 Volt herrscht, so sieht man das Gold sich gegen das Gefälle zur Anode begeben und dort koagulieren, wie schon Zsigmondy für seine Goldsole beobachtete. (Vergl. S. 12.)

Koagulation durch Zusätze: Was schon Zsigmondy bei seinen chemisch hergestellten „Goldlösungen" fand, konnte ich auch bei meinen elektrisch hergestellten Goldsolen konstatieren, nämlich die fällende Wirkung gewisser Zusätze auf das Gold. Gerade wie bei Bodländers Thonsuspensionen erwiesen sich im allgemeinen die starken Elektrolyte, wie HCl, H_2SO_4, HNO_3, $NaCl$, $AgNO_3$, Na_2CO_3, schon in geringen Mengen sehr schnell koagulierend, langsamer die schwachen Elektrolyte, wie Essigsäure und Ammoniak, gar nicht bei nicht zu grossen Überschüssen die Nichtelektrolyte, wie Alkohol, Aceton, Rohrzucker und Harnstoff. Bei der Koagulation wird das Sol zuerst blau, und später fällt das Gold als blaugraues Pulver aus, das beim Reiben Goldglanz annimmt.

Charakteristisch ist die Wirkung der Alkalien auf die Koagulation: Zunächst ist zu bemerken, dass konzentrierte Alkalien ebenfalls stark koagulierend wirken, wie verdünnte Säuren. Ammoniak wirkt als schwacher Elektrolyt auf die unempfindlicheren alten Präparate nicht ein, frische Goldpräparate aber sind häufig gegen Ammoniak ebenso empfindlich, wie gegen Natronlauge. Dabei tritt die merkwürdige Erscheinung auf, dass Zusatz eines alten, gegen NH_3 unempfindlichen Präparats auch ein junges empfindliches Präparat gegen die Fällung durch Ammoniak „immunisiert". (Vergl. S. 20.)

Um eine Vorstellung davon zu erhalten, wievielmal schneller die $H^{\cdot}$-Ionen bei gleicher Konzentration koagulierend wirken, als die OH'-Ionen, habe ich z. B. am 3. Dezember je 20 ccm eines Goldsols in einem Falle mit 10 ccm 0·1 norm. HCl und gleichzeitig in einem Parallelversuche mit 10 ccm 0·1 norm. $NaOH$, anstatt mit HCl versetzt: Während das saure Goldsol schon nach 1 Minute eine tiefblaue Farbe annahm und nach 24 Stunden völlig koaguliert war, zeigte das alkalische Sol erst am nächsten 6. Mai ungefähr dieselbe Blaufärbung, wie die Goldlösung nach 1 Minute.

Diese Thatsache, dass die Säuren das Gold so sehr vielmal schneller koagulieren, als die Alkalien, ist nun auch der Grund, warum Spuren von Alkali die Zerstäubung des Goldes und die Stabilität des Sols so

erhöhen, wie ich gefunden habe. Nach der elektrolytischen Dissociationstheorie sind nämlich im Wasser gleichzeitig $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen zugegen [1]), und zwar sind ihre Konzentrationen C_H und C_{OH} gegeben durch die Gleichung:

$$C_H \cdot C_{OH} = K, \tag{1}$$

wo K die Dissociationskonstante des Wassers bedeutet. Nennen wir die Koagulationsgeschwindigkeit des Goldes v und formulieren wir die Erfahrung, dass sowohl Säuren wie Alkalien koagulierend wirken, durch die Gleichung:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial C_H}\right)_{C_{OH}} dC_H + \left(\frac{\partial v}{\partial C_{OH}}\right)_{C_H} dC_{OH}, \tag{2}$$

so erhält man aus Gleichung (1) und (2):

$$\frac{dv}{dC_{OH}} = \left(\frac{\partial v}{\partial C_{OH}}\right)_{C_H} - \frac{K}{(C_{OH})^2}\left(\frac{\partial v}{\partial C_H}\right)_{C_{OH}}. \tag{3}$$

Man sieht also, dass mit wachsendem C_{OH}, also mit steigendem Alkalizusatze die Koagulationsgeschwindigkeit v so lange abnimmt, als

$$\frac{K}{C_{OH}^2}\left(\frac{\partial v}{\partial C_H}\right)_{C_{OH}} > \left(\frac{\partial v}{\partial C_{OH}}\right)_{C_H}$$

ist, dass dann aber v wieder steigt. Da nach meinen Versuchen $\left(\frac{\partial v}{\partial C_{OH}}\right)_{C_H}$ äusserst klein ist gegen $\left(\frac{\partial v}{\partial C_H}\right)_{C_{OH}}$, so ist die erste Bedingung bei sehr kleinen Alkalizusätzen offenbar erfüllt. Wir sehen jetzt ein, warum kleine Alkalizusätze die Goldsole haltbarer machen können, während grosse Alkalizusätze sie ausfällen.

Verhinderung der Koagulation durch Gelatinezusatz: Setzt man zu dem Goldsol eine Spur Gelatine hinzu, so verliert es seine Koagulierbarkeit durch Elektrolytzusätze und durch Gefrieren. Schon Zsigmondy [2]) hat bei seinen Flüssigkeiten konstatiert, dass gewisse kolloidale Zusätze, wie Zinnsäure, Leim u. s. w., deren Koagulierbarkeit aufheben. Fällt man aus einer solchen Mischung aber die Gelatine z. B. mit Alkohol aus, so reisst sie das Gold, als Gelatine-Goldpurpur innig vermischt, mit nieder und nimmt es beim Auflösen in Wasser auch wieder mit in Lösung. Während reine Sole zu blaugrauen, stumpfen bis violett-metallisch glänzenden Niederschlägen eintrocknen, erhält man in Gegenwart einer Spur Gelatine beim Eintrocknen schön violettrote Rückstände von der Farbe der mit Gold getonten Photographien.

[1]) Arrhenius: Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 1 (1890). Ostwald: ibid. 11, 526 (1893).

[2]) Lieb. Ann. 301, 385.

Hierher gehören auch die von E. Cohen[1]) und von C. A. Lobry de Bruyn[2]) gemachten Beobachtungen, dass gewisse Fällungen, wie *AgBr*, MnO_2 u. s. w. in Gegenwart von Gelatine besonders leicht kolloidal bleiben[3]). Mit dieser Neigung der Kolloide und besonders des Goldes, mit Gelatine in innige Mischung zu treten, steht auch wohl die zuerst von Zsigmondy (l. c.) und später auch von mir sehr oft beobachtete Thatsache in Zusammenhang, dass die sich in dem Goldsole häufig ansiedelnden Pilzkolonien das Gold auf ihrer Oberhaut verdichten. Dabei setzt es sich nach dem mikroskopischen Befunde von Herrn Dr. Giessler besonders leicht an den verschleimten Stellen der äusseren Membran an. Es sei bei dieser Gelegenheit daran erinnert, dass auch die höheren Tiere in den Knochen und ferner die Kruster, Muscheln und Diatomeen in ihren Schalen und Skeletten solche innige Gemenge von anorganischen amorphen, wohl ursprünglich kolloidalen Stoffen mit organischer Kolloidmasse enthalten[4]).

c. Elektrische Herstellung von Platinsol und dessen Eigenschaften.

Die Herstellung des Platinsols geschieht in der gleichen Weise, wie die des Goldsols, nur ist hierbei der Zusatz von Alkali entbehrlich. Es empfiehlt sich, Platindrähte von 2 mm Durchmesser und eine Stromstärke von 5—6 Amp. anzuwenden. Im allgemeinen sind die Sole um so haltbarer, je niedriger man die Stromstärke im Verhältnis zur Drahtdicke wählte. Nimmt man nun den Draht dünner, so muss man auch die Ampèrezahl nach diesem Grundsatze entsprechend verringern, wofür es aber eine gewisse untere Grenze giebt, wo der Bogen abreisst und erlischt. Die Bogenspannung beträgt übrigens im allgemeinen 30—40 Volt, doch ist es vorteilhaft, einen Überschuss an Spannung (etwa 100 Volt) an der Stromquelle zu besitzen. Auch beim Platin zerstäubt die Kathode. Dieser Unterschied der beiden Elektroden ist ganz augenfällig, so dass hier keine Zahlenbeläge nötig sind.

Eigenschaften des Platinsols. Das erhaltene, durch Papier filtrierte Sol ist eine tiefbraune Flüssigkeit, welche sich durch den

[1]) Eders Jahrb. 1895.

[2]) Akad. d. Wiss. z. Amsterdam. 8. Juli 1898. Recueil d. Trav. chim. d. Pays-Bas (2) 19, 236 (1900). Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 562 (1899).

[3]) Hierher gehört vielleicht auch der Einfluss von Gelatinespuren auf die Brüchigkeit von Elektrolytkupfer nach von Hübl. Vergl. Förster: Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 513.

[4]) Vergl. Bütschli: Über Strukturen. Leipzig 1898. Unters. über die Mikrostruktur. Verhandl. d. naturhist.-medizin. Vereins. Heidelberg 1900.

Tyndall-Versuch deutlich als optisch inhomogen erweist, dagegen ebenso wie beim Gold unter dem Mikroskop keine Teilchen, die grösser als die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes wären, entdecken lassen. Auch im übrigen ist sein Verhalten gegen Pukallsche Zellen, beim Gefrieren, bei der elektrischen Konvexion, bei der Koagulation durch Elektrolytzusätze und bei deren Verhinderung durch Gelatinespuren dasselbe wie das des Goldes. Es genügt daher, der Kürze wegen auf das Verhalten des letzteren hinzuweisen. Besonders interessant aber sind am Platinsol seine katalytischen Eigenschaften, die es mit dem Platinmohr gemein hat, und die im zweiten Teile dieser Arbeit ausführlich behandelt werden sollen. Erwähnt sei, dass die konzentriertesten Platinsole nur ungefähr 20 Milligramme Metall in 100 ccm Wasser enthielten. Ein solches Sol liess mit Schwefelsäure den weitaus grössten Teil seines Metalles koagulieren, während das Filtrat nur noch unwägbare Spuren von Platin enthielt. Das Sol enthielt also das Platin zumeist als Metall[1]) und nur einen geringen in der Schwefelsäure löslichen Bruchteil desselben als Oxydul.

d. Elektrische Herstellung von Palladiumsol und Iridiumsol und deren Eigenschaften:

Palladiumdrähte von 1 mm Dicke zerstäubten bei 10 Amp. in Gegenwart einer Spur Alkali zu einem braunen Sol, das merklich instabiler als die Platinsole war. Bei der Zerstäubung mit dem relativ starken Strome ist der niedrige Schmelzpunkt des Metalles sehr störend, da die Drähte sehr häufig verschweissen. Das Verhalten des kolloidalen Palladiums ähnelt im übrigen ganz dem des Platins.

Auch Iridiumdrähte von 1 mm Durchmesser zerstäubten, aber erst bei 20 Amp., in Gegenwart einer Spur Alkali zu einer filtrierbaren, rehbraunen, kolloidalen Flüssigkeit, die aber instabiler war, als das Palladiumsol. Sie enthielt 7 Milligramm Metall in 100 ccm und koagulierte nach einigen Tagen.

e. Elektrische Herstellung von Silbersol und dessen Eigenschaften:

Eines der am leichtesten in Vakuumröhren und im Lichtbogen unter Wasser zu Solen verstäubenden Metalle ist das Silber. Drähte von 1 mm Durchmesser zerstäuben bei Stromstärken von 4—8 Amp. auch ohne Alkalizusatz in reinem Wasser leicht und mit Entwickelung eines schönen grünen Bogenlichtes zu tiefdunklen Solen, deren Farbe je nach Umständen dunkel rotbraun bis tief olivgrün ist. Die ver-

[1]) Vergl. Loew: Ber. d. d. chem. Ges. 23, 289 (1890).

dünnten Sole besitzen oft eine gelbe Farbe wie Silbergläser[1]. Die elektrisch hergestellten Sole sind meist viel haltbarer als die im Handel käuflichen Silberpräparate im „gelösten“ Zustande, was wohl mit ihrer grösseren Freiheit von ev. elektrolytischen, koagulierenden Verunreinigungen zusammenhängt. Ich habe solche elektrisch hergestellten Sole von Silber und von Gold länger als zwei Jahre im Lichte aufbewahren können, während Lösungen von Argentum Credé schon nach einigen Wochen oder Monaten koagulierten.

Auch hier zerstäubt stets die Kathode, während das Anodenende ohne Gewichtsverlust meist nur zu einer Kugel rund schmilzt:

Versuch I:	Gewichtsänderung der	Kathode:	— 0·043 g
	„ „	Anode:	+ 0·006 g
Versuch II:	„ „	Kathode:	— 0·025 g
	„ „	Anode:	+ 0·005 g

Es muss auffallen, dass bei meinen Versuchen, bei welchen es sich doch scheinbar um Bogenentladungen bei Atmosphärendruck handelt, nicht wie bei den erwähnten (S. 23) Versuchen von Hittorf, Wächter und Gassiot die Anode, sondern die Kathode zerstäubt. Es wäre daher zu schliessen, dass durch die starke Wasserkühlung oder infolge einer durch die mechanischen Pulsationen des Wassers (Wehnelt-Unterbrecher) temporär entstehenden Vakuumbildung doch ein Glimmlicht vorliegt, bei dem in bekannter Weise die Kathode zerstäubt.

Die Eigenschaften des erhaltenen Silbersols: Die elektrisch erhaltenen Silberflüssigkeiten zeigen alle allgemeinen Eigenschaften der kolloidalen Sole. Beim Gefrieren und beim Zusatz indifferenter Elektrolyte lassen sie ihren Silbergehalt unlöslich ausfallen, durch Gelatinespuren wird diese Fällung verhindert. Im elektrischen Potentialgefälle wandert das Silber zur Anode und koaguliert dort zu einem schwarzen Schlamm. Das Tyndall-Phänomen der diffusen Lichtreflexion ist sehr deutlich. Das Silbersol lässt sich durch Papier und Pukallsche Filter filtrieren, wird aber von beiden viel stärker unter Verstopfung des Filters adsorbiert als Gold und Platin. Mit den schönen Silbersolen, wie sie von Carey Lea, Prange, Schneider, E. v. Meyer und Lottermoser u. a.[2]) erhalten wurden, sind meine Silbersole nicht identisch. Sie geben nicht, wie jene, beim Eintrocknen einen metallischen Spiegel, sondern einen mattschwarzen bis mattgrauen Rückstand.

---

[1]) Vergl. Zsigmondy: Dinglers polyt. Journ. 306, Heft 3 u. 4 (1897). Förster: Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 547 (1898).

[2]) Litteratur vergl. Dammer: Handb. d. anorg. Chem. II (2), 759. A. Lottermoser u. E. v. Meyer: Journ. f. prakt. Chem. (2) 56, 241.

Der schwarze Rückstand nimmt zuweilen beim Übergiessen mit Säuren eine graue Farbe an und giebt dann beim Reiben Metallglanz. Es dürfte hier das metallische Silber mit Spuren von Silberoxyd oder wahrscheinlicher durch absorbierten Sauerstoff verunreinigt sein, da ich zumeist keine alkalische Reaktion meiner Silbersole auf rotes Lackmuspapier, die dem gewöhnlichen Silberoxyd zukommt, habe entdecken können. Feuchtes feinverteiltes Silber soll sich nach Skey allerdings schon an der Luft oxydieren und nach Vogel[1] sehr hygroskopisch sein. Eine genauere Untersuchung der Frage, wie weit die elektrisch erhaltenen Sole wirklich metallisch sind, muss besonderen Versuchen vorbehalten bleiben.

Jedenfalls aber hat auch mein Präparat einen starken Gehalt an metallischem Silber, wie besonders daraus hervorgeht, dass es durch Ammoniak und verdünnte Säuren nicht völlig entfärbt wird, sondern dass hierzu noch ein Oxydationsmittel, in ammoniakalischer Lösung der Luftsauerstoff, in saurer Lösung z. B. am besten Ferrisulfat nötig ist. Die elektrisch hergestellten Metallsole können jedenfalls in vorteilhaftem Gegensatze zu den chemisch hergestellten nur das Elektrodenmetall und die Bestandteile des Wassers enthalten und eignen sich daher besonders gut zum Studium der Eigenschaften fein verteilter Metalle. Besonders die Eigenschaften des fein verteilten Silbers dürften Interesse vom photographischen Standpunkt besitzen[2].

f. Elektrische Herstellung von Kadmiumsol und dessen Eigenschaften.

Wenn man auf chemischem Wege durch Reduktionsmittel kolloidale Metalle in Wasser gewinnen will, so ist es wohl von vornherein klar, dass dies für die wasserzersetzenden Metalle besonders schwierig sein dürfte, da ja alsdann auch das Reduktionspotential (messbar als elektromotorische Kraft) des angewandten Reduktionsmittels über dem des Wasserstoffgases stehen muss und daher das Wasser meist schon direkt von dem Reduktionsmittel zersetzt werden kann. Nur bei sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten der Wasserzersetzung durch das Reduktionsmittel und das Metall und grösserer Reaktionsgeschwindigkeit der Metallreduktion wird man in der Lage sein, wässerige Kolloide von Metallen zu erhalten, die unedler sind als Wasserstoffgas. Dementsprechend hat man bisher auf chemischem Wege wohl die Hydrosole von Gold, Platin[3],

[1]) Vergl. Dammer: Handb. d. anorg. Chem. **II** (2), 758.

[2]) Vergl. Abegg u. Herzog: Archiv f. wiss. Photogr. **I**, 114 (1899). Luther: ibid. **I**, 274.

[3]) O. Loew: Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 289 (1900). A. W. Schmidt: Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 264 Fussnote (1899).

Palladium, Silber, Quecksilber, Kupfer und Wismut[1]) erhalten, deren elektromotorische Kraft kleiner ist, als die des Wasserstoffs, niemals aber meines Wissens bisher von Metallen, welche wie das Kadmium unedler sind als dieser.

Dagegen ist es mir gelungen, mit Hilfe meiner elektrischen Methode tiefbraune, filtrierbare, kolloidale Sole von Kadmium zu erhalten. Unter luftfreiem, reinem destillierten Wasser bildet man in einer gut gekühlten Glasschale von 150 ccm Inhalt zwischen zwei Kadmiumstäben von ca. 7 mm Dicke einen Lichtbogen von 5—10 Amp. Man erhält alsdann nach dem Filtrieren eine tiefbraune Flüssigkeit, welche sich beim Stehen an der Luft in einigen Stunden, schneller beim Schütteln oxydiert. Bei Luftabschluss hält sich das kolloidale Kadmium sehr lange, besonders nach Zusatz von etwas Gelatine.

Wie alle Kolloide ändert das Kadmiumsol seinen Zustand bei Zusatz von Elektrolyten wie $NaOH$, $BaCl_2$, Na_2HPO_4, Na_2CO_3, $C_2H_4O_2$, HCl, H_2SO_4 u. s. w., indem es seine Farbe von braun in blaugrau verändert und schliesslich flockig koaguliert. Durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter H_2O_2-Lösung wird es in obengenannten Säuren sofort gelöst, ebenso auch ohne H_2O_2 in verdünnter Salpetersäure und schwefliger Säure. Aus letzterer fällt es nach einiger Zeit infolge der Zersetzung des gebildeten Hydrosulfits als Sulfid aus, wieder ein schönes Beispiel des Ostwaldschen Satzes von den Reaktionen in Stufen[2]).

Entsprechend seiner leichten Oxydierbarkeit und starken Lichtabsorption hat O. Knoblauch[3]) an diesem Kadmiumsol sehr starke lichtelektrische Reaktion erhalten.

Andere Metalle:

Ich habe noch eine Reihe anderer Metalle, wie Zink, Nickel, Eisen, Chrom, Kupfer, Antimon, Wismut, Blei[4]), Quecksilber, Aluminium, Magnesium, Natrium[5]), in Wasser oder Äthyläther zu Solen zu verstäuben versucht, bisher aber ohne sicheren Erfolg, indem diese Metalle entweder gar nicht oder nur zu Pulver zerstäubten oder sich sofort oxydierten. Doch halte ich die Möglichkeit, auch diese Metalle unter geeigneteren Versuchsbedingungen als Sole elektrisch zu zerstäuben, nicht für ausgeschlossen.

[1]) Lottermoser: Journ. f. prakt. Chem. (2) 57, 484 (1898); 59, 489. Vanino u. Treubert: Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1072 (1899).

[2]) Ostwald: Grundr. d. allg. Chem. (3. Aufl.) S. 313.

[3]) Knoblauch: Arch. f. wiss. Phot. I, 216.

[4]) Über eigentümliche Kathodenzerstäubung ohne Lichterscheinung, besonders beim Blei, bei gewöhnlicher Elektrolyse, wahrscheinlich infolge der Bildung instabiler Wasserstoff- u. Natriumlegierungen vgl. Bredig u. Haber: Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2741.

[5]) Vergl. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt: Wied. Ann. 64, 78 (1898).

B. Die fermentähnlichen, katalytischen Wirkungen des kolloidalen Platins und anderer Metalle, ihre Gesetze und Lähmungen, besonders bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Auszug aus Untersuchungen des Verfassers in Gemeinschaft mit **R. Müller von Berneck*), K. Ikeda**) und W. Reinders**).**

*) Zeitschrift für physik. Chemie 31, 258 (1899). Jubelband van't Hoff.
**) Zeitschrift für physik. Chemie (1901).

I. Einleitung.

a. Definition der Katalyse:

J. Berzelius[1]) hat mit dem ihm angeborenen Talente, „in der Erscheinungen Flucht“ das Systematische und Allgemeine zu erkennen, den klassifikatorischen Begriff der Katalyse aufgestellt. Wenn auch dieser Begriff namentlich durch die mechanistischen Vorstellungen Liebigs und dessen berechtigten Einfluss auf die Entwickelung der organischen Chemie lange Zeit zu den absichtlich gemiedenen gehört hat, so hat doch die Gewalt der Thatsachen in neuerer Zeit wieder unwiderstehlich dazu geführt, diesen Bann zu brechen und die Katalyse wenigstens wieder in die Reihe der Probleme zu stellen, die uns in Technik, Physiologie und Chemie auf Schritt und Tritt begegnen, und die daher des Erforschens wert sind.

Durch W. Ostwald ist der Begriff der Katalyse neu aufgenommen und vor allem zuerst so scharf definiert worden, dass sie experimentell gemessen werden kann.

---

[1]) Eine ausführliche Darstellung der älteren Geschichte der Lehre von den Berührungswirkungen findet man bei W. Ostwald. Dekanatsprogramm der phil. Fakultät Leipzig 1898. Eine kurze Darstellung der von Ostwald neu begründeten Lehre von der Katalyse vergl. Ostwald, Grundriss (3. Aufl.) S. 514. Einige lehrreiche Beispiele vergl. auch bei van't Hoff, Etud. d. dyn. chim. S. 55. Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 13. Neumann: Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 193. Cohen: Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 451. Smith: ibid. **25**, 151. Zelinsky: Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3203. Engel: Compt. rend. **129**, 518. Bach, ibid. **126**, 480. Dammer: Handb. d anorg. Chem. **II** (1), 15. Loew: Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 144; **23**, 677. Moissan u. Moureu: Compt. rend. **122**, 1240. Boudouard: ibid. 128, 98. 307. 822. 824. 1522. 1524. Bodenstein: Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 438. 689. Votozek u. Zenisek: Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 485. Tafel: Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 187 (1900). Bailey: Phil. Mag. (5) **7**, 126 Jahresber. 1879, 180. Fehling: Handwörterb. **3**, 945; **5**, 711—712. Die zahlreichen Abhandlungen von Schönbein: Journ. f. prakt. Chem., sowie M. Traube: Gesammelte Abhandlungen. Eine wertvolle Zusammenstellung katalytischer Erscheinungen findet man auch bei Bodländer: Über langsame Verbrennung (Sammlung Ahrens).

Bei Berzelius lautet die Definition im Stile damaliger Naturauffassung noch ziemlich verschwommen folgendermassen[1]): „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird."

Erst nachdem nach vereinzelten Versuchen von Wilhelmy (1850) Harcourt und Esson (1866), Berthelot (1862) u. a. besonders durch die kinetischen Studien von Guldberg und Waage (1867), van't Hoff[2]) Ostwald[3]) und Arrhenius die Zeit als wesentlicher Faktor zur Beherrschung und Messung chemischer Erscheinungen eingeführt worden ist, konnte Ostwald (1893) folgende experimentelle Definition der Katalyse aufstellen[4]):

„Katalyse ist die[5]) Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes."

Zu dieser Definition durch die Geschwindigkeitsänderung der katalysierten Reaktion treten meist noch zwei andere Eigentümlichkeiten der Katalysatoren:

1. Die Menge des Katalysators ist im Verhältnis zur Menge der von ihm umgewandelten Stoffe zumeist verschwindend klein, so dass schon aus diesem Grunde an eine einfache stöchiometrische chemische Umsetzung des Katalysators mit dem katalysierten Stoffe nicht ohne weiteres gedacht werden kann, obwohl die Grösse der Beschleunigung meistens deutlich und oft in bereits bekannter Weise von der Menge des Katalysators abhängt.

2. Der Katalysator beteiligt sich daher selbst scheinbar nicht an der Reaktion und ist also oft nach der Reaktion anscheinend unverändert.

Solche „Katalysen" sind äusserst zahlreich und spielen in Wissenschaft und Technik, in Chemie und Biologie eine äusserst wichtige Rolle.

---

[1]) Berzelius, Jahresber. **13**, 237 (1836).

[2]) van't Hoff: Etudes de dynam. chim. 1884.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **27**, 1; **28**, 449; **30**, 93. Lehrb. (2. Aufl.) **II** (1), 515.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 139 (1888); **15**, 706 (1894); **19**, 160 1896); **29**, 190 (1899). Grundr. d. allg. Chem. (3. Aufl.) 514.

[5]) Event. auch negative. Vergl. z. B. Bigelow: Zeitschr. f. physik. Chem. **26**, 493 (1898).

auf die Ostwald stets hingewiesen hat. Ich erinnere hier nur an die katalytische Wirkung der H·-Ionen der Säuren bei der Herstellung von Zucker aus Stärke, bei der Bildung von Invertzucker aus Rohrzucker, bei der Verseifung der Ester und an die ähnliche Wirkung des Diastase-, Invertase- und Lipaseenzyms, an die Wirkung von H·-Ionen und von Pankreas- und Pepsinfermenten auf die Eiweissstoffe bei der Verdauung, an die Alkoholgärung durch die Buchnersche Zymase, an die Theorie v. Baeyers über die Bildung von Kohlehydraten durch Reduktion der Kohlensäure zu Aldehyd bei der Pflanzenassimilation und an die gleiche Reduktion durch Palladiumwasserstoff nach Bach, an die Spaltung des ameisensauren Kalkes durch Kontakt mit gewissen Platinmetallen oder durch gewisse Bakterien, an die Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure (Winkler) und von Chlor (Deacon), an die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Craftsschen Reaktion, an die Polymerisationen, Kondensationen und Umlagerungen von Aldehyden und Ketonen, sowie von geometrischen Isomeren, durch Kontaktsubstanzen wie $ZnCl_2$, SO_2, Alkalien, Jod u. s. w. Besonders zahlreich sind aber die Fälle, wo gewisse Enzymlösungen dieselbe katalytische Wirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoffgas haben, wie das Platin.

b. Analogie der Fermentwirkungen mit den Kontaktwirkungen, besonders von Metallen:

Mit seinem schon erwähnten Talente zur Verallgemeinerung hatte Berzelius bereits die auffallende Analogie erkannt, welche zwischen einigen bekannten Kontaktwirkungen, z. B. des Platins auf H_2O_2 oder auf Knallgas in der anorganischen Chemie und den Fermentwirkungen in der organischen und organisierten Welt besteht.

So schreibt er[1]): „Wir hatten die Erfahrung gemacht, dass z. B. die Umwandlung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol, wie sie bei der Gärung durch den Einfluss eines unlöslichen Körpers stattfindet, den wir unter dem Namen Ferment kennen, nicht durch eine der doppelten Zersetzung ähnliche Wirkung zwischen dem Zucker und dem Ferment erklärt werden konnte. Aber verglichen mit den in der unorganischen Natur bekannten Verhältnissen glich es keinem so sehr, wie der Zersetzung des Wasserstoffüberoxyds durch den Einfluss von Platin, Silber oder Faserstoff; es war sehr natürlich, beim Ferment eine analoge Wirkung zu vermuten.“ . . . . . .

„Wir bekommen begründeten Anlass, zu vermuten, dass in den

[1]) Loc. cit.

lebenden Pflanzen und Tieren Tausende von katalytischen Prozessen zwischen den Geweben und den Flüssigkeiten vor sich gehen und die Menge ungleichartiger chemischer Zusammensetzungen hervorbringen, von deren Bildung aus dem gemeinschaftlichen rohen Material, dem Pflanzensaft oder dem Blut, wir nie eine annehmbare Ursache einsehen konnten, die wir künftig vielleicht in der katalytischen Kraft des organischen Gewebes, woraus die Organe des lebenden Körpers bestehen, entdecken werden."

Der geniale Schönbein[1]) schreibt nach Besprechung der Analogie zwischen der Platinkatalyse und der Fermentwirkung gegen die rein präparative Richtung in der physiologischen Chemie folgendes:

„Die Ergebnisse der Versuche, welche wir mit organischen Stoffen in unseren Laboratorien anstellen, können wohl auf chemische Vorgänge, wie sie im lebenden Organismus stattfinden, bisweilen einiges Licht werfen; indessen will es mir doch scheinen, als ob in der Regel die Art und Weise, wie der Chemiker mit diesen Materien umgeht, im Vergleich zu den Umständen, unter welchen in Pflanzen und Tieren die Stoffwandlungen zustandekommen, so gewaltsam sei, dass bis jetzt nur in wenigen Fällen vom Chemismus des Laboratoriums auf denjenigen der lebendigen Natur geschlossen werden konnte." ..... „Es muss deshalb äusserst wünschenswert erscheinen, Mittel und Wege der Forschung aufzufinden, mehr als die bisherigen geeignet, uns zum Verständnis der so feinen chemischen Vorgänge zu führen, welche in der lebendigen Tier- und Pflanzenwelt stattfinden."

Diese Mittel und Wege führen, wie Schönbein, Hüfner[2]) und besonders Ostwald[3]) betont haben, zum Problem der Katalyse, und C. Ludwig[4]) schreibt sogar: „Es dürfte leicht dahin kommen, dass die physiologische Chemie ein Teil der katalytischen würde."

Die Entwickelung der Lehre von den Fermenten, Enzymen und Toxinen[5]) und die moderne Serumtherapie hat ihm darin nur Recht gegeben.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (1) 89, 344.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 5, 372; **10**, 148, 397.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **24**, 723 (1897); **29**, 190 (1899); **34**, 510 (1900).

[4]) Lehrb. d. Physiologie (2. Aufl.) **1**, 50. Vergl. Hüfner l. c. (2) **10**, 156.

[5]) Duclaux, Traité de Microbiologie **II**, Paris 1899. v. Bunge: Lehrb. d. physiol. u. pathol. Chemie (4. Aufl.) S. 176. 272. 276 etc. Behring: Eulenburgs Lehrb. d. allgem. Therapie. Ruppel: Die Proteïne. Oppenheimer: Die Fermente. In letzterem Werke findet man ausführliche Litteraturnachweise, dagegen sind die theoretischen Bemerkungen des Verfassers vom chemischen Standpunkte aus nicht zu empfehlen.

Die Vermutungen von Berzelius sind durch die Erfahrungen der letzten Dezennien durchaus gestützt worden. Es ist eine Reihe von Reaktionen bekannt geworden, welche ebenso durch geformte und ungeformte Fermente, wie durch die Kontaktwirkung fein verteilter Metalle, Oxyde und anderer poröser Körper und spezifischer Stoffe katalysiert werden:

1. Die Oxydation von Alkohol zu Essigsäure durch Luftsauerstoff wird bekanntlich sowohl durch das organisierte Ferment Mycoderma aceti (Pasteur) wie durch fein verteiltes Platin (E. Davy) beschleunigt[1]).

2. Die bekannte katalytische Wirkung, welche metallisches Platin und andere organische Kontaktsubstanzen auf Knallgas (Doebereiner) ausüben, soll nach Saussure[2]) auch verwesenden, also fermenthaltigen Stoffen zukommen.

3. Nach Untersuchungen von Deville und Debray[3]), sowie von Hoppe-Seyler[4]) wird der Zerfall von ameisensaurem Kalk in Calciumkarbonat, Kohlensäure und Wasserstoff nicht nur durch gewisse Bakterien, sondern auch durch fein verteiltes Iridium, Rhodium oder Ruthenium veranlasst.

4. Nach Schönbein[5]) wird die Bleichreaktion zwischen H_2O_2 und Indigoschwefelsäure durch Eisenvitriol oder Platinmohr ebenso beschleunigt wie durch rote Blutkörperchen.

5. Nach O. Sulc[6]) werden verdünnte Oxalsäurelösungen in Gegenwart pulveriger oder schwammiger Metalle, wie Palladium, Platin, Silber u. s. w. ebenso zersetzt, wie nach Jorrissen[7]) in Gegenwart von Schimmelpilzen. Eine genauere Untersuchung dieser Reaktionen wäre von Interesse.

6. Es ist bekannt, dass gewisse Bakterienarten[8]) den Stickstoff assimilieren. Ebenso soll nach O. Loew[9]) sorgfältig gereinigtes feuchtes Platinmohr an der Luft Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak bilden.

7. Schon von Schönbein[10]) ist gezeigt worden, dass gewisse Or-

---

[1]) Fehling: Handwörterb. 3, 76.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (1) 14, 152.

[3]) Compt. rend. 78, 1782 (1874).

[4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, 395; 11 566. Pflügers Archiv 12, 1.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. (1) 75, 79; 78, 90.

[6]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 719 (1899).

[7]) Chem. Centralblatt 1898. II, 1084.

[8]) Bunge: Lehrb. d. physiol. und path. Chemie (4. Aufl.) S. 24.

[9]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1447 3018 (1890).

[10]) Journ. f. prakt. Chem. (1) 105, 206. 208 (1868) Griessmeyer: Ber. d. d. chem. Ges. 9, 835. E. Schaer: ibid. 9, 1068; 33, 1232. O. Loew: ibid. 23, 675 (1890).

ganismen (Conferven) reduzierend auf Nitrate einwirken, und dass ihnen diese Wirkung durch Spuren von Blausäure genommen werden kann. Wir wissen andererseits, dass Nitrate und Salpetersäure durch Wasserstoff in Gegenwart von fein verteilten Platinmetallen zu Nitriten und Ammoniak etc. reduziert[1]) werden können.

8. Bekanntlich wird nach dem Winklerschen Kontaktverfahren die Oxydation von SO_2 mit Luftsauerstoff durch Platin beschleunigt. Diese Thatsache erinnert an die Fähigkeit gewisser Bakterienarten, den Schwefel zu Sulfaten zu oxydieren.

9. Bekanntlich giebt es eine Reihe von Fermenten (Oxydasen), welche die Oxydation organischer Stoffe durch Sauerstoff beschleunigen[2]), wobei besonders die Arbeiten von Schönbein, Pfeffer, Schaer, Röhmann und Spitzer, Ehrlich und die Untersuchungen von Bertrand über *Mn*-haltige Fermente zu nennen sind. Die Laccase beschleunigt z. B. die Oxydation des Pyrogallols, die gleiche Wirkung auf Pyrogallol lässt sich auch nach Versuchen von K. Ikeda bei meinem Platinsol beobachten. Schon Schönbein[3]) giebt an, dass die Oxydation des Pyrogallols durch H_2O_2 von Platinmohr katalysiert werde.

10. Nicht bloss Gärungserscheinungen, Oxydationen etc. werden analog den organischen Fermentwirkungen von anorganischen Kontaktkörpern hervorgebracht, sondern auch diastatische Erscheinungen, wie die hydrolytische Rohrzuckerinversion, sollen nach Rayman und Sulč[4]) von fein verteilten Metallen bewirkt werden. Auch diese Eigenschaft von Platin, Palladium, Iridium, Osmium, Rhodium, Silber etc. erinnert an die Wirkung der Invertasen (und der $H^{\cdot}$-Ionen).

11. Nach Schönbein[5]) wirken alle organischen Fermente und rote Blutkörperchen ebenso wie Platinmohr, fein verteiltes Gold, Silber und andere Metalle in Gegenwart von H_2O_2 bläuend auf Guajaktinktur.

12. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoffgas wird sowohl durch Platin, Gold, Silber, Iridium etc., MnO_2, PbO_2, Co_2O_3 etc., wie durch Blutfaserstoff (Thénard[6]) heftig katalysiert, ebenso aber auch nach Schönbein[7]) durch viele organische Fermente:

---

[1]) Gladstone u. Tribe: Ber. d. d. chem. Ges. 12, 390 (1879).

[2]) Vergl. Duclaux: Mikrobiologie **II**, 572. Oppenheimer: Die Fermente. 285.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. (1) 89, 31.

[4]) Diese Zeitschrift 21, 481; 28, 719. Siehe aber Zeitschr. f. physik. Chem. **31**. 262 Fussnote (1899). E. Cohen, Akad. v. Wetensch. Amsterdam. 25. Mai 1900.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. (1) 89, 32 u. 325.

[6]) Mém. d. l'Acad. d. Scienc. 3, 385 (1818).

[7]) Journ. f. prakt. Chem. (1) 89, 24, 325—334.

Schönbein hat die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, bei Kleber, Diastase, Emulsin, Myrosin, Hefe und bei wässerigen Auszügen aus Hunderten verschiedener Pflanzen, Schimmelpilzen, Samen von Gerste, Hafer, Hirse, Mohn, Kresse, Wurzeln von Leontodon taraxacum, Lactuca sativa, Kartoffelschalen und E. Buchner[1]) noch neuerdings am Hefepresssaft festgestellt, ebenso Jacobson[2]) bei Emulsin, Pankreasauszug, Diastase, Pepsin, Ptyalin und Myrosin näher studiert. Schönbein schreibt (l. c.) wörtlich: „Es scheint mir nun eine höchst bemerkenswerte Thatsache zu sein, dass alle die genannten fermentartig oder katalytisch wirkenden Substanzen auch die Fähigkeit besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, ein Zusammengehen verschiedener Wirksamkeiten, welches der Vermutung Raum geben muss, dass sie auf der gleichen Ursache beruhen."

Diese Eigenschaft der Fermente geht aber nach Jacobson, Kobert und anderen oft zu Grunde, z. B. durch Erhitzen, Ausfällen, gewisse Zusätze u. s. w., während gleichzeitig die anderen spezifischen Wirkungen der Enzymlösung erhalten bleiben. Daher muss man wohl die Ansicht annehmen, dass die H_2O_2-Katalyse nicht mit der speziellen peptischen, tryptischen, diastatischen oder zymotischen Wirkung identisch ist, sondern ganz besonderen Formen oder Arten der Enzyme zukommt. Man kann auch annehmen, dass jene Enzyme ihre katalytische Wirkung auf H_2O_2 verlieren können, infolge gewisser Zustandsänderungen, ohne die anderen spezifischen fermentativen Eigenschaften einzubüssen. Die Ansicht von spezifischen H_2O_2-Fermenten ist aber die wahrscheinlichere.

Dass das H_2O_2 katalysierende Agens ein kolloidales Ferment ist, geht daraus hervor, dass es auch mit Ammoniumsulfat gefällt wird und sich in Wasser wieder löst, ferner dass schon sehr kleine Mengen Enzym genügen, um unvergleichlich grössere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zu zerlegen, dass es aber seine Wirkung durch oft sehr geringe Zusätze sowie durch Erhitzen verliert.

Auch Blutkörperchen, Blatternlymphe, Eiter[3]), gewisse Toxine[4]), können H_2O_2 zersetzen. Bemerkenswert ist, dass, wie gesagt, solche Stoffe ihre katalytische Wirksamkeit auf H_2O_2 nach Schönbein in der Siedehitze verlieren. Wir werden etwas Ähnliches auch beim Platinsol im Laufe dieser Arbeit sehen. Ferner haben Schönbein[5]) und später

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 570.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **16**, 340 (1892).

[3]) Ladenburgs Handwörterb. **13**, 123. Hagenbach: Rektoratsprogramm Basel 1868. S. 60. — [4]) Ruppel: Proteïne. Marburg 1900. S. 126.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. (1) **105**, 202—204.

Jacobson[1]) gezeigt, dass die katalysierende Wirksamkeit auf H_2O_2 diesen Stoffen und dem Blute bei Anwesenheit auch verhältnismässig nur sehr kleiner Mengen Blausäure verloren geht, dass sich aber die Fermente von dieser Vergiftung nach einiger Zeit an der Luft erholen können und wieder katalytisch zu wirken anfangen.

Wir werden im Laufe dieser Abhandlung zeigen können, dass die nach meinem Verfahren hergestellten Platinsole in Bezug auf H_2O_2-Katalyse, deren Hemmung durch Erhitzen und Vergiften und sogar in Bezug auf die Erholung von der Blausäurevergiftung nach einiger Zeit sich den organischen Enzymen und dem Blute sehr ähnlich verhalten. Schönbein[2]) sagt in einer seiner vielen ungemein interessanten Abhandlungen über diese Analogien wörtlich:

„Die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen haben mich in meiner alten, schon zu wiederholten Malen ausgesprochenen Vermutung nur bestärken können, dass die durch das Platin bewerkstelligte Zerlegung des Wasserstoffüberoxyds das Urbild aller Gärungen sei und deshalb auch geneigt gemacht, die Deutung, welche ich jenem Vorgange gebe, im allgemeinen auf sämtliche katalytischen Erscheinungen auszudehnen."

Die Prüfung dieses Satzes war besonders nach der quantitativen Seite hin dadurch erschwert, dass man bisher das Platin nur als kompaktes Metall, Schwamm oder Mohr anwenden konnte, nicht aber in derselben dosierbaren Form wie die Fermente, nämlich als äusserst feine Emulsion oder kolloidales Sol.

c. Die kolloidalen Metallsole:

Kolloidale Metalllösungen sind schon lange bekannt[3]). Dieselben wurden aber bisher stets nur auf chemischem Wege durch Reduktion der betreffenden Metallsalze mit Ferrosalzen, Formaldehyd, Zucker, Stannosalzen etc. hergestellt und sind noch nie in einer Form erhalten worden, welche von diesen Ausgangsmaterialien völlig frei war. Auch fehlen meines Wissens bisher Angaben über katalytische Wirkungen solcher Flüssigkeiten. Nach meinen Beobachtungen wirken auch solche Sole heftig katalytisch auf H_2O_2, so z. B. auch Argentum Credé in alkalischer Lösung. Im ersten Teile dieser Abhandlung habe ich nun eine elektrische Methode beschrieben, um direkt aus reinem destillierten

---

[1]) l. c.

[2]) l. c. (1) 89, 335.

[3]) Vergl. u. a. Carey Lea: Phil. Mag. (5) 31, 238 u. 320. Barus und Schneider: Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 278 (1891). Lottermoser: Journ. f. prakt. Chem. (2) 59, 489. Zsigmondy: Lieb. Ann. 301, 29.

Wasser und Metalldraht kolloidale Metallsole herzustellen. Ich erhielt so die Sole von *Ag*, *Au*, *Pd*, *Ir* und *Pt*. Alle diese Flüssigkeiten katalysieren H_2O_2 in alkalischer Lösung äusserst heftig, das Platinsol ist auch in saurer Lösung stark wirksam. Gold und Palladium wirken in alkalischer Lösung viel stärker als in neutralen und sauren Gemischen. Die Silberflüssigkeit verliert unter bestimmten Umständen besonders in neutraler oder schwach saurer Lösung und beim Verdünnen sehr leicht ihre Aktivität, die sich aber durch Alkalizusatz wieder herstellen lässt. In Gemeinschaft mit Herrn Koelichen habe ich beobachtet, dass das *Ag* von H_2O_2 gelöst, aber in alkalischer Lösung mit blauer Farbe wieder reduziert wird, woraus sich obige Erscheinung erklärt.

d. Vergleich der Wirkungen von kolloidalem Platinsol mit denen von gewöhnlichem Platinmohr:

1. Wie schon erwähnt, ist die Wirkung des elektrisch dargestellten Platinsols auf H_2O_2 ziemlich stabil und ist auch in nicht alkalischer Lösung recht gross. Die tiefbraunschwarzen Platinflüssigkeiten, welche höchstens von der Konzentration 1 g-Atom *Pt* in ca. 1000 Litern Wasser erhalten wurden, wirken also in dieser Beziehung genau so, wie Platinmohr und andere Formen des Metalles. Auch in anderer Beziehung sind die Reaktionen dieser Platinsole dieselben, wie die des Platinmohrs.

2. Nach Schönbein[1]) wird schwefelsaurer Jodkaliumkleister in Gegenwart von Platinmohr durch Luftsauerstoff sofort gebläut, ebenso wie in Gegenwart von Leontodonauszügen. Dasselbe habe ich für meine Platinsole beobachtet. Ebenso wirkt diese Flüssigkeit, gerade wie nach Schönbein[2]) Platinmohr und organische Fermente, bläuend auf wasserstoffsuperoxydhaltige Guajaktinktur und sogar auch ohne H_2O_2-Zusatz.

3. Eine verdünnte Ammoniaklösung wird nach Schönbein[3]) durch Permanganat in Gegenwart von Platinmohr viel schneller oxydiert als ohne das Mohr. Die gleiche Wirkung hat mein Platinsol.

4. Nach Schönbein (l. c.) zerstört verdünnte Chlorsäure die damit vermischte Indigolösung nur äusserst langsam, sehr rasch dagegen beim Schütteln mit Platinmohr. Dieselbe Beschleunigung bewirkt meine kolloidale Platinlösung.

5. Nach Schönbein[4]) wird die Bleichung von Indigo mit H_2O_2 durch Platinmohr beschleunigt. Die gleiche Wirkung hat das Platinsol.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (1) 105, 207, 208 Fussnote.
[2]) ibid. (1) 89, 324, 325 ff.
[3]) ibid. (1) 75, 101 u. 102.
[4]) ibid. (1) 78, 90.

6. Nach Schönbein[1]) zerfallen Hypochlorite durch Platinmohr zu Chloriden und Sauerstoff. Ebenso erhielt ich aus Chlorkalklösung nach Zusatz von Platinsol deutliche Gasentwickelung.

7. Nach Peters[2]) entwickelt eine Lösung von Chromchlorür bei Zusatz von Platin erheblich lebhafter Wasserstoff, die gleiche Wirkung wie das Metall hat nach[3]) Ostwald das Platinsol.

8. Eine zehnprozentige Nitritlösung erteilte einem Wasserstoffstrom in Gegenwart von Platinsol deutlich alkalische Reaktion auf Lackmuspapier, das Platinsol bildete also auch Spuren von NH_3 wie nach Gladstone und Tribe (l. c.) Platinmohr.

Wie wir sehen, besitzen wir in den elektrisch hergestellten Platinsolen dosierbare anorganische Präparate mit den fermentähnlichen Eigenschaften des Platinmohr. Besonders die gleiche Wirkung auf H_2O_2 berechtigt mich, das Platinsol als eine anorganische Fermentlösung zu bezeichnen. Wir werden sehen, dass diese Analogie zu den organischen Fermenten eine sehr weitgehende ist, jedoch mit dem vielleicht nur zufälligen und graduellen Unterschiede, dass ich bisher noch nicht zweifellose Grenzzustände für die katalytische Wirkung meines Platinsols gefunden habe, wie sie bei den organischen Fermenten bekannt sind. Im übrigen verweise ich bezüglich der Fermente und ihrer schwierigen, noch wenig entwickelten Kinetik besonders auf das vortreffliche Werk von Duclaux[4]), sowie auf die schönen Originalarbeiten von Tammann[5]), O'Sullivan und Tompson[6]), John Jacobson[7]), Medwedew[8]) und andere hin.

Auch die organischen Enzyme sind Kolloide, und diese wesentliche Eigenschaft ist ihnen mit meinen Platinsolen neben den katalytischen Fähigkeiten gemeinsam. Wie wir schon aus dem 1. Teil dieser Abhandlung wissen, sind solche kolloidale Sole heterogene Suspensionen äusserst feiner Teilchen unter der Grösse der

---

[1]) ibid. (1) 98, 80.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 217 (1898).

[3]) ibid. 35, 62 (1900).

[4]) Traité de Microbiologie II, Paris 1899. S. auch v. Bunge: Lehrb. d. physiol. u. pathol. Chem. Hammarsten: Lehrb. d. physiol. Chem. Effront: Diastasen. Neumeister: Lehrb. d. physiol. Chem. Oppenheimer: Die Fermente. Ladenburgs Handwörterb. 4, 95 Emmerling. Ruppel: Proteïne.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 25 (1889); 18, 426 (1895). Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, 271.

[6]) O'Sullivan u. Tompson: Journ. chem. Soc. Trans. 57, 834.

[7]) l. c. [8]) Pflügers Arch. f. Physiol. 74, 193.

Lichtwellen, also zum Unterschied von den homogenen Katalysatoren z. B. den Säurelösungen heterogene Katalysatoren. Wir dürfen uns daher nicht wundern, wenn bei diesen heterogenen Katalysatoren, den Enzymen, ganz andere Phänomene auftreten, als bei den Katalysen durch homogene Beschleuniger, wie z. B. durch gewöhnliche Säurelösungen. Indessen sind bei den Enzymen als organischen Stoffen unbekannter Zusammensetzung noch allerhand Komplikationen möglich, so dass es erwünscht war, auch einmal anorganische Enzymmodelle kolloïdaler Natur und von bekannter chemischer Zusammensetzung zu erhalten, an denen man in einfacherer Weise die betreffenden Gesetze studieren konnte. Das Platin hat nun, wie gesagt, unter anderem die Eigenschaft mit den Enzymen gemeinsam, das H_2O_2 ebenso wie diese zu katalysieren, und liegt jetzt in meinen Solen ebenfalls, wie diese, in kolloidaler Form vor. Alle Umstände also, welche den kolloidalen Zustand zu beeinflussen vermögen, wie Vorgeschichte, Temperatur, Elektrolytzusatz, Alter der Lösung, die Veränderung ihrer ungeheuren Oberflächenentwickelung, Absorption fremder Stoffe u. s. w. sind beim Studium der katalytischen Eigenschaften sowohl für organische Fermente, wie für das Platinferment zu berücksichtigen.

Ich wählte zunächst die einfachste Fermentreaktion, die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds, welches nahezu Nichtleiter ist und daher nicht Koagulation des Sols befürchten liess, und dessen Reaktionsprodukte, Wasser und Sauerstoff, wahrscheinlich den geringsten lähmenden Einfluss auf das Platin ausüben dürften. Die Erfahrung hat diese Vermutung bestätigt, und es ist mir in Gemeinschaft mit meinen Mitarbeitern gelungen, unter bestimmten Umständen für die Metallkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds, also für das „Urbild aller Gärungen" nach Schönbeins Worten, die Methoden der chemischen Kinetik anzuwenden.

II. Die chemische Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds.

a. Geschichtliches zur chemischen Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds:

Über die chemische Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds liegen im Anschluss an die älteren klassischen Beobachtungen von Thénard[1]) bereits einige Versuche vor. So hat bereits Tammann[2]) erklärt, dass die Geschwindigkeitszunahme des Zerfalls von H_2O_2 bei Zusatz von Alkalien nicht von der Menge der zugefügten Base, noch von deren

[1]) l. c. Weiteres über H_2O_2 siehe Ladenburgs Handwörterbuch 13, 112—124. Ostwald: Berührungswirk. l. c.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 441 (1889).

Natur allein abhängt, sondern von der Menge und Art gleichzeitig als Verunreinigung anwesender Oxyde und von der besonderen Beschaffenheit der Glasgefässwand abhängt. Auch gewisse Salze, insbesondere die des Eisens, katalysieren. Auch W. Spring[1]) hat eine Reihe interessanter Versuche und Ideen über die H_2O_2-Zersetzung durch Platinoberflächen und durch verschiedene Salze veröffentlicht, auf die wir noch zurückkommen werden. Auch er hat den Einfluss der Glaswände, Luftblasen, hydrolytisch abgespaltener Metalloxyde, von Elektrolytzusätzen u. s. w. festgestellt. In neuerer Zeit ist von F. Haber und Grinberg[2]) ein interessanter Gesichtspunkt gefunden worden, auf den wir am Schlusse dieser Arbeit zurückkommen müssen, und der auch durch H. Euler mit einigen Versuchen gestützt und vertreten wird[3]).

b. Die Methode der Geschwindigkeitsmessung bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds:

Da wir die katalytische Wirkung der elektrisch nach S. 24 u. 30 dargestellten Metallsole messen wollten, und aus diesen das Metall durch elektrolytische Zusätze, besonders durch Säuren, gefällt wird, so war es nötig, eine Methode zur Darstellung von möglichst elektrolytfreier H_2O_2-Lösung zu finden. Wir haben eine möglichst wenig leitende verdünnte H_2O_2-Lösung nach zwei an anderer Stelle*) veröffentlichten Methoden erhalten.

Das zum Verdünnen der Lösungen gebrauchte Wasser war sogenanntes „Leitfähigkeitswasser", d. h. von Elektrolyten und CO_2 möglichst frei.

Die Platin- und Goldsole wurden beim Platin in der Konzentration 0·001 — 0·0005 *g*-Atom *Pt* pro Liter und beim Gold in der Verdünnung von ungefähr 0·0017 *g*-Atom *Au* pro Liter erhalten. Ihre Analyse geschah am besten durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausfällen mit Schwefelwasserstoff. Bei den Versuchen „Müller von Berneck" war die Fällung mit Salzsäure bewirkt, welche, wie sich später herausstellte, Spuren von Platin in Lösung zurückbehält. Die absoluten Konzentrationsangaben sind daher bei diesen Versuchen mit einem Fehler behaftet, der aber auf die allgemeinen Resultate keinen Einfluss ausübt*). Die Geschwindigkeitsmessungen geschahen im Thermostaten zumeist bei 25°. Zum Versuche

[1]) Bull. d. l'Acad. Belg. (3) 30, 32 (1895).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 40 (1898).
[3]) H. Euler: Öfvers. af Svenska. Vet. Akad. Handling. 1900, 267.
*) Dieses Zeichen bedeutet hier und im folgenden stets: „Ausführlichere Daten findet man bei Bredig u. Müller v. Berneck: Zeitschr. f. physik. Chem. 31, (1899).

wurden zu bekannten Zeiten die sehr verdünnten[1]) vorgewärmten Metallsole mit den verdünnten vorgewärmten H_2O_2-Lösungen und mit den eventuellen Zusätzen mit Hilfe von Pipetten in kleinen, gut gereinigten Erlenmeyerschen Kölbchen vermischt und in gemessenen Zeitintervallen je 2 ccm mittels Pipette als Probe herausgenommen und mit verdünntem Permanganat titriert.

c. Die Grössenordnung der katalytischen Wirkung anorganischer Fermente:

Um zunächst einen Begriff von der Grössenordnung zu erhalten, welche der Wirkung katalytisch aktiver anorganischer Fermente, wie *Pt*, *Au*, Co_2O_3, MnO_2, PbO_2 und $Fe(OH)_3$ (?) zukommt, haben wir Messungen über die Frage angestellt, bei welchen Verdünnungen diese Stoffe noch merklich die freiwillige Zersetzung des H_2O_2 beschleunigen. Da sich bekanntlich ihre katalytische Wirkung meist besonders stark in alkalischer Lösung zeigt, so haben wir zunächst die Salze der obigen Metalle und unsere kolloidalen *Au*- und *Pt*-Sole in einem Alkaliüberschuss angewandt. Die benutzte *NaOH*-Lauge war aus Leitfähigkeitswasser und *Na*-Metall im Wasserstoffstrome hergestellt worden.

In allen folgenden Tabellen sind als Überschriften die angewandten, anfänglichen Konzentrationen des H_2O_2 und der Zusätze in g-Molen, der Metalle in g-Atomen pro Liter im Reaktionsgemisch angegeben, ebenso in der Kolumne *t* die Reaktionszeiten in Minuten von der ersten Titration an gerechnet. In den anderen Kolumnen stehen direkt die Kubikcentimeter Permanganat, welche von den 2 ccm Reaktionsgemisch zur angegebenen Zeit noch verbraucht wurden. Diese sind also der jeweilig noch vorhandenen Konzentration des H_2O_2 im Reaktionsgemisch proportional. Mehrere Versuchsreihen unter gleichen Bedingungen, aber in verschiedenen Gefässen sind durch die Überschriften 1, 2 etc. unterschieden.

Ich gebe in den Tabellen zuweilen keine Mittelwerte, sondern die einzelnen Messungsdaten, um Einblick in die vorhandenen Regelmässigkeiten und eventuellen Unregelmässigkeiten zu gestatten. Letztere sind, wie man sehen wird, bei unseren Versuchen infolge des systematischen Überschusses (Vergl. S. 53) einer definierten Katalysatormenge viel kleiner als bei unseren Vorgängern[2]).

[1]) Die Originalflüssigkeiten gaben viel zu grosse Geschwindigkeiten.
[2]) Vergl. z. B. Tammann: Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 442 (1889).

Tabelle 1.

a. Platinsol. 23 Tage alt. Kein $NaOH$-Zusatz (Müller von Berneck*) $\frac{1}{25}$ H_2O_2.

t	0	20	150	1210	1300	2700	5640
$\frac{1}{\infty}$ Pt	20·8		20·4		20·3	19·7	14·7
$\frac{1}{70\,000}$ Pt	20·3	14·5	2·3	0·8	0·1	0·0	
$\frac{1}{700\,000}$ Pt	20·8	20·2	17·6	15·0	1·7	0·6	
$\frac{1}{7\,000\,000}$ Pt	20·6		20·4		15·4	17·3	1·3
$\frac{1}{70\,000\,000}$ Pt	20·7		20·7		19·9	17·7	12·3

b. Goldsol mit $\frac{1}{32}$ $NaOH$ + $\frac{1}{23}$ H_2O_2. (W. Reinders**.)

t	0	20	100	200	1030	1350
$\frac{1}{\infty}$ Au	23·0	21·5	20·6	18·8		9·6
$\frac{1}{80\,000}$ Au	21·6	11·5				
$\frac{1}{160\,000}$ Au	21·6	18·6	10·0	3·5		
$\frac{1}{320\,000}$ Au	22·6	20·4	17·0		0·2	

**) Das Zeichen ** bedeutet hier und im folgenden: „Vergl. Bredig und K. Ikeda“ oder „Bredig und W. Reinders, Zeitschr. f. physik. Chem. 1901.“

Diese Zahlen veranschaulichen recht deutlich die ungeheuere katalytische Wirksamkeit kleiner Metallmengen mit sehr grosser Oberfläche auf viel grössere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. So wirkt ein g-Atom Platin nach Tabelle 1 noch in einer Verdünnung von 70 Millionen Litern deutlich katalytisch auf die mehr als millionenfache Menge von H_2O_2. Ein Kubikcentimeter unserer obigen Reaktionsgemische, die noch merkliche Katalyse zeigten, enthielt also 0·0001 bis 0·000003 Milligramm Platin. Ebenso ist in den Versuchen mit Gold die katalytische Wirkung desselben bei einem Gehalt von 0·0006 Milligramm Gold in 1 ccm alkalischen Gemisches noch sehr stark sichtbar, so dass wir hier die Grenze der noch merklichen Au-Konzentration auf 0·000001 Au pro Liter schätzen. Man wird hier an die Wirkung von Enzymen, Toxinen und Schlangengiften erinnert, die ja ebenfalls in äusserst geringer Menge schon heftig wirksam sind. So wirkt z. B. nach Behring (l. c.) das Tetanustoxin noch in der Verdünnung von 1 : 500 Millionen lebenden Meerschweinchengewichtes.

J. Tafel[1]) hat in neuester Zeit bei elektrolytischen Versuchen fest-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 193 (1900).

gestellt, dass eine Menge von 0·04 bis 0·004 Milligramm Platin auf einer Kathodenfläche von 100 qcm die reduzierende Wirkung der Kathodenoberfläche auf Caffeïn eben noch aufhebt. Er findet durch Rechnung, dass eine solche Platinschicht, wenn sie die Grenzfläche 100 qcm besitzt, eine Dicke von $2 \cdot 10^{-8}$ cm besitzt. Er hat also die sogenannte molekulare Dimension der nach Oberbeck[1]) noch elektromotorisch wirksamen minimalen Metallschichten erreicht. Es handelt sich eben auch bei Tafel um die von Ostwald[2]) schon früher hervorgehobene „katalytische“ Wirkung des Elektrodenmaterials an deren Oberfläche.

Machen wir nun die allerdings ganz hypothetische, aber durchaus nicht unwahrscheinliche Annahme, dass in dem verdünntesten Platinsol der Tabelle 1 das Platin noch so homogen verteilt ist, dass jedes unter dem Mikroskop noch sichtbare Wasserwürfelchen (also von ungef. 1 μ Kantenlänge) noch ein Platinteilchen enthält, so ist obiges 0·000003 Milligramm Platin noch in 10^{12} Teilchen geteilt, welche als Kugeln einen Durchmesser von ungefähr $7 \cdot 10^{-8}$ cm also auch die molekulare Dimension besitzen würden. Es wird interessant sein, nachzusehen, ob auch kompakte nach Wieners Methode auf Glimmer herzustellende und zu messende Platinspiegel von minimaler Dicke, und deren Bruchteile noch katalytisch wirken, etwa wie die spurenhaften Krystallkeime in Ostwalds[3]) bekannten Versuchen metastabile Phasen auslösen. Vergl. S. 93!

Natürlich sind obige von mir angegebenen Grenzverdünnungen der katalytisch wirksamen Metallmengen nur Angaben der Grössenordnung, welche um mehr als eine Dezimale schwanken können.

Auch die Wirkungsgrösse der Superoxyde von Mangan, Kobalt, Kupfer und Blei wurde untersucht, und es erwiesen sich in Gegenwart von $^1/_{32}$ $NaOH$ auf H_2O_2 noch katalytisch wirksam*):

MnO_2	bei einer Verdünnung von	10000000	Lit.	(Müller von Berneck)
Co_2O_3	„ „ „ „	2000000	„	
CuO_2	„ „ „ „	1000000	„	
PbO_2	„ „ „ „	100000	„	

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Minimalwerte sich mit der Menge des Alkaliüberschusses stark ändern, doch genügen sie zur Orientierung. Ganz auffallend und gegen den bisherigen allgemeinen Glauben ist die Thatsache, dass Spuren von Eisenoxyd bei starkem Alkaliüberschuss kaum merklich katalytisch wirken*). Dagegen erwies

[1]) Wied. Ann. 31, 353 (1887).

[2]) Lehrb. d. allg. Chem. II (1), 900. 986 (2. Aufl.) Caspari: Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 89 (1899). Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 37 (1899).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 289 (1897).

sich das Eisenoxyd unter anderen Umständen stark katalytisch, wie schon bekannt ist[1]).

Es wurde auch geprüft, wie stark die Salze $CoSO_4$, $CuSO_4$, $MnSO_4$ $NiSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $FeSO_4$ in 0·01 molarer Lösung die H_2O_2-Zersetzung beschleunigen. *Co*-, *Cu*-, *Mn*- und *Pb*-Salze wirken in saurer Lösung unvergleichlich langsamer zersetzend, als wie in Gegenwart von Alkali. Hierauf beruht offenbar die bekannte schützende Wirkung eines Säurezusatzes zu H_2O_2-Präparaten, besonders in *Mn*-haltigen Gläsern. Am stärksten wirken in schwefelsaurer Lösung Kobalt und Kupfer, viel langsamer bereits Mangan und Nickel, und ohne Wirkung erscheint $Pb(NO_3)_2$. In schwach saurer Lösung zeigte sich Eisenoxyd als das wirksamste, in alkalischer Mischung als das unwirksamste der hier untersuchten Oxyde*).

Bei obigen Metalloxyden haben wir es vorläufig noch nicht versucht, die Ordnung der Reaktion festzustellen, obwohl sich, wie ich gezeigt*) habe, ein kinetischer Ansatz auf Grund einer schon von Schönbein[2]) gemachten Theorie über den stufenweisen Verlauf der Katalyse gewinnen lässt. Auch ob ein Stoff in saurer oder alkalischer Lösung katalysieren wird, dürfte sich auf Grund der Ostwaldschen Theorie der Oxydationsketten[3]) und der zwiefachen Natur des H_2O_2 als Oxydations- und Reduktionsmittel[4]) voraussagen lassen.

d. Die kinetische Zersetzungsgleichung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff ist bei der Platinkatalyse in nahezu neutraler oder schwach saurer Lösung von der ersten Ordnung:

Wenn wir Gesetzmässigkeiten bei der Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds durch Platinsol suchen wollen, müssen wir uns vor allem fragen, welche Störungen auftreten können, und wie diese zu vermeiden sind.

Aus den früheren Untersuchungen von Thénard, Tammann, Spring (l. c.) u. a. ist bekannt, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 u. a. abhängt von der Grösse und Natur des Reaktionsgefässes, von spurenhaften Verunreinigungen, vom Licht etc. Die Geschwindigkeitsgleichung einer Reaktion, welche von solchen verschiedenen katalytischen Einflüssen und von dem des Platins abhängt, sei zunächst

---

[1]) Vergl. Spring, l. c. [2]) Journ. f. prakt. Chem. (1) 86, 99 (1862).

[3]) Ostwald: Lehrb. d. allg. Chem. II (1) (2. Aufl.) S. 889. Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 528 (1893).

[4]) Ihle: ibid. 22, 119 (1897). Haber: Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 40. Physikal. Zeitschr. I 419 II 130. Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 513 (1900); 35, 81, 608 (1900).

dargestellt in der Form:

$$\frac{dx}{dt} = k_{Pt}(a-x)^{n_1} + k_G(a-x)^{n_2} + k_{Mn}(a-x)^{n_3} + k_L(a-x)^{n_4} + \cdots\cdots$$

worin a die anfängliche Menge des H_2O_2, x die zur Zeit t verschwundene Menge desselben pro Lit. bedeuten. n_1, n_2, n_3 etc. seien Konstanten, k_{Pt}, k_G, k_{Mn}, k_L etc. seien Grössen, die von der Natur und Quantität des katalytischen Einflusses, also von Natur und Menge des Platins, der Glasoberfläche, der Verunreinigungen, des Lichtes etc. abhängen. Es ist offenbar, dass $\frac{dx}{dt}$ völlig unberechenbar ist, solange die unbestimmten Grössen k_G, k_{Mn}, k_L, von derselben Grössenordnung wie k_{Pt} sind. Sobald man aber durch genügend grossen Zusatz von Platinsol k_{Pt} so gross macht, dass die Glieder mit k_G, k_{Mn}, k_L etc. verschwinden, so wird obige Gleichung zu:

$$\frac{dx}{dt} = k_{Pt}(a-x)^n. \tag{1}$$

Es fragt sich nun, ob k_{Pt} bei konstanter Temperatur und konstanter Platinmenge während der Versuche mit demselben Platinsol eine wirkliche Konstante bleibt, so dass man n, die „Ordnung“ oder „Molekelzahl“ der Reaktion, bestimmen kann. Dies ist nun in der That der Fall, wie ein Blick auf Tabelle 2 zeigt. Unter der Annahme, dass diese Reaktion nach der ersten Ordnung (monomolekular) verläuft, setzen wir $n = 1$, $k_{Pt} = k_1$, und erhalten durch Integration die Formel:

$$k_1 t = ln\frac{a}{a-x}, \tag{2}$$

nach welcher wir unsere Versuche berechnet haben, und welche sich bei Ausschluss von Störungen in sehr zahlreichen Versuchsreihen gut bewährt hat.*)**) Wie bei allen Kolloiden, hängt der Zustand meines Platinsols ab von seinem Alter, seiner Vorgeschichte und geringen Zusätzen. Wir haben daher in Tabelle 2 systematische Versuche mit einem und demselben Präparat von Platinflüssigkeit und H_2O_2 gemacht, indem wir die Geschwindigkeit frisch nach dem Verdünnen des Platins massen und alsdann unter sonst gleichen Umständen nach längerem Stehen der verdünnten Platinflüssigkeit. Um den Einfluss von geringen elektrolytischen Zusätzen zu studieren, haben wir in Tabelle 2 dasselbe Platin ausserdem auch noch in Parallelversuchen mit 0·0005-mol. Na_2HPO_4 versetzt und stehen lassen[1]).

[1]) Nach 5 Tagen war durch diesen Elektrolytzusatz noch keine Fällung des Platins eingetreten, wohl aber später.

Wie wir aus Tabelle 2 ersehen, stimmen die zu gleichen Zeiten in verschiedenen Kölbchen (1, 2, 3) bei gleichen Konzentrationen erhaltenen Versuche gut überein, so dass die störenden Einflüsse der Gefässwand etc. hier entsprechend den obigen Betrachtungen nahezu völlig verschwunden sind. Wie ich bereits in Teil A dieser Abhandlung gezeigt habe, muss man das Platinsol selbst trotz seiner mikroskopischen Homogenität als ein mikroheterogenes Gebilde und folglich als ein ausserordentlich fein und vielfach gegliedertes System von Platinwänden (von der Grössenordnung der Lichtwellen) auffassen, gegen deren ausserordentlichen katalytischen Einfluss natürlich derjenige der kleinen Glasoberfläche verschwindet. Es ist dies ein Analogon des besonders von van't Hoff[1]) und von E. Cohen[2]) und neuerdings auch von M. Bodenstein[3]) bei Gasreaktionen angewandten Kunstgriffes, die Glaswand mit katalytisch wirksamen Substanzen, resp. mit den Komponenten oder Produkten der Reaktion zu überziehen.

Solche katalytisch wirksamen Gewebe liegen anscheinend auch im Organismus vor. v. Bunge[4]) schliesst aus Versuchen C. Ludwigs und seiner Schüler: „Es scheint also, dass das Blut an den Oxydationsvorgängen nur insofern sich beteiligt, als lebende Zellen in demselben suspendiert sind, dass alle Oxydationen in unserem Körper ausschliesslich in den aktiven Gewebselementen, in den Zellen und ihren Umwandlungsgebilden, nicht in den sie umspülenden Flüssigkeiten verlaufen."

Wie wir ferner aus Tabelle 2 feststellen können, geben sämtliche 23 Versuche eine befriedigende Konstante k_1, erster Ordnung, welche in den meist drei Parallelversuchen in verschiedenen Kölbchen unter sonst gleichen Bedingungen sogar auch ziemlich gleiche Werte besitzt; namentlich befriedigend ist die Konstante, wenn die verdünnten Platinsole nicht zu jung und daher in einen stabileren und konstanteren Zustand gelangt sind. Wie gesagt, hängt nämlich wie bei allen Kolloiden und wie bei den organischen Enzymen[5]) der Zustand der Platinflüssigkeit ab von ihrem Alter und ihrer Vorgeschichte. Wie wir aus Tabelle 2 ersehen, vermindert die verdünnte Platinflüssigkeit beim Stehen nur sehr langsam, schneller in Gegenwart von Elektrolyt ihre Wirksamkeit:

[1]) Dynam. Studien S. 92—93. 111.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 303 (1896); **25**, 490 (1898).
[3]) ibid. **22**, 1 (1897); **29**, 433. 437. 689 (1899).
[4]) Lehrb. d. physiol. u. pathol. Chem. S. 268. (4. Aufl.)
[5]) Vergl. Tammann: Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 427 (1895).

Tabelle 2. (Müller von Berneck*.)

$0{\cdot}045\,H_2O_2 + 0{\cdot}00003\,Pt$ (Platinsol 30 Tage alt).

1. Das Platinsol wurde sofort nach der Verdünnung benutzt:

a. Ohne Elektrolyt:

t	0	10	20	30
$a - x$	23·4	14·5	9·1	6·2
$0{\cdot}4343k_1$		0·021	0·021	0·019
$a - x$	23·3	13·8	7·5	4·0
$0{\cdot}4343k_1$		0·023	0·025	0·026
$a - x$	—	—	—	—
$0{\cdot}4343k_1$	—	—	—	—

b. Mit Elektrolyt (0·0005 Na_2HPO_4)

	0	10	20	30	40	60	
	23·8	16·9	11·4	7·3	4·6	1·5	1
		0·015	0·016	0·017	0·018	0·020	
	23·7	17·1	11·9	8·2	5·1	2·0	2
		0·014	0·015	0·016	0·017	0·019	
	23·6	17·1	13·0	9·3	6·3	2·8	3
		0·014	0·013	0·013	0·014	0·015	

2. Das Platinsol wurde 1 Tag nach der Verdünnung benutzt:

t	0	10	25	35
$a - x$	21·8	12·5	5·0	2·9
$0{\cdot}4343k_1$		0·024	0·026	0·025
$a - x$	22·4	12·6	5·0	2·7
$0{\cdot}4343k_1$		0·025	0·026	0·026
$a - x$	22·0	12·6	4·9	2·5
$0{\cdot}4343k_1$		0·024	0·026	0·027

	0	10	20	30	40	50	
	22·2	15·4	10·6	7·1	4·5	3·0	1
		0·016	0·016	0·017	0·017	0·017	
	22·5	15·9	11·2	7·5	5·1	3·3	2
		0·015	0·015	0·016	0·016	0·017	
	22·1	15·6	10·9	7·2	4·8	3·0	3
		0·015	0·015	0·016	0·017	0·017	

3. Das Platinsol wurde 2 Tage nach der Verdünnung benutzt:

t	0	10	20	30	40
$a - x$	22·9	14·2		4·8	2·7
$0{\cdot}4343k_1$		0·021		0·023	0·023
$a - x$	23·6	14·8	9·4	5·8	3·7
$0{\cdot}4343k_1$		0·020	0·020	0·020	0·020
$a - x$	23·7	14·7	8·4	5·0	2·7
$0{\cdot}4343k_1$		0·021	0·023	0·023	0·023

	0	10	20	30	40	50	
	22·0	16·2	11·7	8·3	6·0	4·1	1
		0·013	0·014	0·014	0·014	0·015	
	22·5	16·5	12·6	9·3	6·7	4·6	2
		0·013	0·013	0·013	0·013	0·014	
	23·1	17·3	13·4	10·0	7·4	5·4	3
		0·013	0·012	0·012	0·012	0·013	

4. Das Platinsol wurde 5 Tage nach der Verdünnung benutzt.

t	0	10	20	30	35
$a - x$	22·3	13·6	8·1	4·6	2·8
$0{\cdot}4343k_1$		0·022	0·022	0·023	0·022
$a - x$	22·8	13·8	8·3	4·9	3·1
$0{\cdot}4343k_1$		0·022	0·022	0·022	0·021
$a - x$	22·8	13·8	8·4	5·0	3·2
$0{\cdot}4343k_1$		0·022	0·022	0·022	0·021

	0	10	20	30	40	
	23·3	17·7	13·5	10·1	5·8	1
		0·012	0·012	0·012	0·012	
	23·0	18·1	14·7	11·6	7·2	2
		0·011	0·010	0·010	0·010	
	23·0	17·8	13·6	10·3	5·8	3
		0·011	0·012	0·012	0·012	

Auch die zweite Methode van't Hoff's[1]) mit verschiedenen Anfangskonzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds und gleichen Platinmengen gab sowohl in den Versuchsreihen von Herrn Müller von Berneck*) wie in denen von Herrn K. Ikeda**) die erste Ordnung der Reaktion.

[1]) Dynam. Studien S. 105. Ostwald: Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) **II**, (2) 235.

Dabei aber macht sich ein eigentümlicher Umstand bemerkbar, der schon in der ersten Mitteilung*) hervorgehoben wurde: Eine Platinflüssigkeit wird gewöhnlich in den ersten Tagen von selbst aktiver, um dann längere Zeit ziemlich konstant und erst später allmählich weniger wirksam zu werden. Wir können dieses anfängliche Ansteigen und spätere langsame Abnehmen der Aktivität des Platinsols beim Stehen in den ersten Tagen deutlich an den Konstanten k_1 der Tabelle 2 bei Versuchen ohne Elektrolyt erkennen. Wir haben es häufig beobachtet.

Eine sehr häufige Erscheinung ist die, dass bei grösseren Reaktionsgeschwindigkeiten, wo also die Reaktion in etwa $^1/_2 - 1$ Stunde abläuft, die Konstanten k_1 der ersten Ordnung mit der Reaktion merklich zunehmen (zuweilen bis 20% oder gar 30%). Wenn auch an dem monomolekularen Verlauf der Reaktion nicht mehr gezweifelt werden kann, so scheint doch unverkennbar in den ersten Minuten, wo das Platin mit dem H_2O_2 in Berührung kommt, noch eine zweite Reaktion, welche in einem Aktiverwerden des Platins (oder des H_2O_2) besteht, nebenher zu verlaufen. Man könnte meinen, dass das Platin sich erst mit Sauerstoff sättigen müsse, um in das Maximum seiner Aktivität zu gelangen. Hierfür sprechen auch neuere Versuche von H. Euler[1]) an Platinblechen, die vorher von Sauerstoff befreit waren. Doch ist es uns nicht gelungen**), eine Platinlösung durch vorherige Behandlung mit H_2O_2 so zu präparieren, dass sie nunmehr nach Zusatz neuer Portionen von H_2O_2 das bewusste Ansteigen der Konstanten nicht mehr zeigt. Wenn also das Platin durch die Gegenwart des H_2O_2, resp. des daraus entwickelten Sauerstoffs aktiver gemacht wird, so scheint diese Aktivität doch nach der Zersetzung des H_2O_2 wieder in reversibler Weise zurückzugehen. Vergl. später S. 94!

Auch in schwach saurer Lösung ist die Reaktion von der ersten Ordnung, wie Tabelle 3 beweist, wo wir 0·001 norm. Essigsäure als Zusatz benutzten, der erst nach längerer Zeit fällend wirkt und daher die Feststellung der Reaktionsordnung erlaubte:

Tabelle 3. (Müller von Berneck*.)

0·038 H_2O_2 + 0·001 Essigsäure + 0·000026 Pt.

t	0	6	12	18	24
$a-x$	19·5	15·0	12·0	9·7	8·0
$0{\cdot}4343k_1$		0·019	0·018	0·017	0·016
$a-x$	19·3	14·2	10·5	8·0	6·0
$0{\cdot}4343k_1$		0·022	0·022	0·021	0·021
$a-x$	19·2	14·0	10·5	8·0	6·1
$0{\cdot}4343k_1$		0·022	0·022	0·021	0·021

[1]) Oefvers. af Kongl. Svensk. Vetensk.-Akad. Förhandl. 1900, 267.

Das Ergebnis dieses Kapitels ist also:

Der Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds bei der Platinkatalyse ist eine Reaktion erster Ordnung.

Wir haben in der Einleitung die Analogie des Platinsols zu den organischen Fermentlösungen betont. Auch in Bezug auf die Ordnung der Reaktion herrscht eine gewisse Analogie, wenn auch mit einer charakteristischen Einschränkung. So haben bereits O'Sullivan und Tompson[1]) und auch Tammann[2]) gezeigt, dass der zeitliche Verlauf der katalytischen Enzymwirkungen auf die Zuckerinversion und die Glykosidhydrolysen sich dem logarithmischen Gesetze bei der Inversion durch Säuren nähert, ohne ihm aber zu folgen. Die Abweichung rührt daher, dass der Zustand und die Aktivität des organischen Fermentes selbst eine Funktion der Zeit und häufig auch der umgesetzten Menge der katalysierten Substanz ist, so dass sogar Reaktionen wie die Zuckerinversion, die unter dem Einflusse von Säuren praktisch vollständig zu Ende gehen, unter dem Einflusse jener organischen Enzyme eine von der Menge des Fermentes, der Temperatur etc. abhängige Grenze besitzen, so dass die Reaktion bei Fermenten unvollständig ist. Wie besonders Tammann (l. c.) und Duclaux[3]) sogar mathematisch zu formulieren versuchten, kommt diese Grenze der Reaktion eben durch die Änderung des Fermentes während der Reaktion zustande.

Ganz anders dagegen unser „Urbild aller Gärungen", die Zersetzung des H_2O_2 durch kolloidales Platin. Hier haben wir bisher niemals eine Grenze erhalten, sondern sie geht nach unseren Erfahrungen praktisch stets vollständig zu Ende. Dies rührt daher, dass das Platinsol ein allzu ideales Modell eines Enzyms ist insofern, als seine zeitliche (in Tabelle 2 übrigens deutlich sichtbare) Zustandsänderung zumeist so langsam geschieht, dass sie während der viel rascheren H_2O_2-Zersetzung meistens nicht merklich ist und daher k_{Pt} für die betreffenden Zeitintervalle als wirklich konstant betrachtet werden kann. Somit kann auch keine Grenze für die H_2O_2-Zersetzung erwartet werden. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass man mit kolloidalem Silber einen solchen Fall realisieren kann, da dessen Aktivität auf H_2O_2 oft plötzlich verschwindet, was mit seiner Löslichkeit in dem H_2O_2 zusammenhängen dürfte (vergl. S. 45). Auch falls bei einer Platinkatalyse ein

[1]) Journ. chem. Soc. Trans. 57, 926.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 35 (1889); 18, 436 (1895). Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, 281. Vergl. auch für die Pepsinwirkung Sjöqvist, Meyers Jahrb. d. Chem. 5, 235.

[3]) Traité de Microbiologie II, 142. 148 ff.

Platingift (siehe später) entsteht, wie z. B. Jod oder Schwefel, sind solche „Grenzen" oder „falschen Gleichgewichte" möglich.

e. Die Wasserstoffsuperoxydkatalyse in alkalischer Lösung: Während man in neutraler und saurer Lösung das Platin nur auf 10000 bis 100000 Liter pro g-Atom zu verdünnen brauchte, um nicht zu grosse Geschwindigkeiten zu bekommen, erhöht ein Zusatz von Alkali die Geschwindigkeit und die Wirkung des Platins derartig, dass letzteres auf 300000 Liter pro g-Atom verdünnt werden musste. Während Goldsol in saurer und neutraler Lösung auf H_2O_2 bei 25° so langsam einwirkt, dass wir die Katalyse unter diesen Umständen bisher überhaupt nicht bequem messen konnten, haben wir seine Wirkung in verdünnter Natronlauge wie beim Platin verfolgen können.

Zunächst sehen wir also, dass durch den Zusatz von verdünntem Alkali die Wirkung des Metalls ganz erheblich gesteigert werden kann. Nach Tabelle 4 sinkt z. B. die Zeit, die bei der *Pt*-Katalyse für 50 % Zersetzung unter sonst gleichen Umständen nötig ist, von 255 Minuten durch Zusatz von $^1/_{32}$ *NaOH* auf 22 Minuten. Ganz analog hat Jacobson beobachtet, dass die Geschwindigkeit, mit welcher organische Fermente wie Pankreas-, Malz-, Emulsinenzym das Wasserstoffsuperoxyd katalysieren, durch Zusatz von geringen Mengen Alkali ganz bedeutend gesteigert wird.

Das Geschwindigkeitsmaximum: Indessen steigt die Geschwindigkeit bei konstanter Platinmenge und bei steigendem Alkalizusatz nicht unbegrenzt, sondern sie geht dabei durch ein Maximum. Die Erscheinung des Maximums ist sehr deutlich. Zum Belege seien die Zeiten angegeben, welche 50 % der Umsetzung entsprachen.*

Tabelle 4.*) (Müller von Berneck.)

$0{\cdot}05\,H_2O_2 + 0{\cdot}000003\,Pt$

Natronmenge:	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1 normal.
Zeit in Minuten für 50% Umsetzung:	255	34	28	24	25	22	34	34	70	162	520

Die Zahlen sind in Fig. 3 graphisch dargestellt mit den Zeiten als Ordinaten und den *NaOH*-Konzentrationen als Abscissen. Ein völlig analoges Resultat wurde beim Goldsol erhalten, wo sich ebenfalls bei konstantem Gold- und H_2O_2-Gehalt ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigendem Alkalizusatz zeigte:

Tabelle 5. (W. Reinders**.)

$0{\cdot}05\ H_2O_2 + 0{\cdot}000025\ Au$

Natronmenge:	$\frac{1}{60000}$	$\frac{1}{5120}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	normal.
Zeit in Minuten für 50% Umsetzung:	3000	1300	80	34	23	17	14	17	35	270.	

Wir sehen ferner aus Tabelle 4 auch das auffallende Resultat, dass in Gegenwart grösserer Alkalimengen (1-norm.) die Wirkung des Platins sogar erheblich kleiner ist, als in nahezu neutraler Lösung.

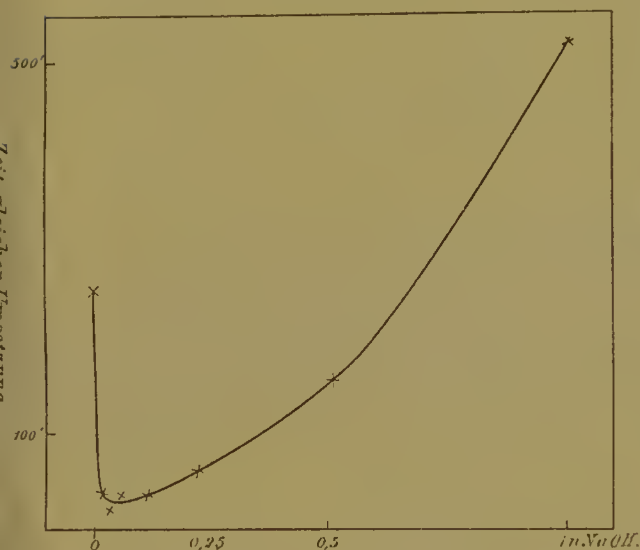


Fig. 3. Platin.

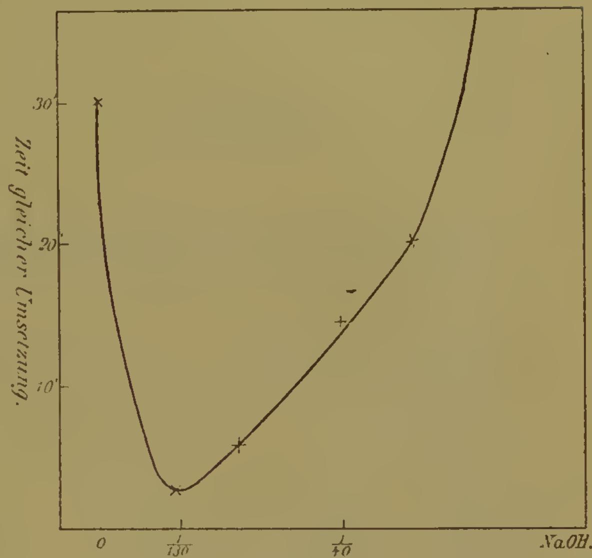


Fig. 4. Emulsin.

Wir haben diese Erscheinungen festgestellt, ehe uns noch der überraschend analoge Gang bei Jacobsons Versuchen mit organischen Enzymen und H_2O_2 bekannt war. Jacobson erhielt folgende Zahlen für die Zeiten gleicher Umsetzung (170 ccm O_2) durch gleiche Emulsinmengen bei variabler Alkalimenge (l. c.):

Tabelle 6. (Jacobson.)

Emulsin + H_2O_2.

Kalimenge:	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{130}$	$\frac{1}{70}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{25}$ normal.
Zeit in Minuten für 170 ccm O_2-Entwickelung:	30	3	6	15	20	viel grösser als 30

Graphisch sind diese Zahlen in Fig. 4 dargestellt. Man sieht also auch bei den organischen Fermenten (bei Pankreas- und Malzenzym hat Jacobson das Gleiche festgestellt) ebenso wie bei meinen Platin- und Goldsolen ein deutlich ausgesprochenes Geschwindigkeitsmaximum

der H_2O_2-Zersetzung bei steigenden Alkalimengen und ebenso die Erscheinung, dass durch kleine Alkalimengen die Wirkung des Fermentes, wie gesagt, sehr gesteigert, durch grössere Alkalimengen aber schliesslich geschwächt wird. Die Analogie der Fig. 3 für Platin und der Fig. 4 für Emulsin springt sofort in die Augen. Bei den organischen Enzymen wissen wir, dass sie von grossen Alkalimengen zerstört werden, nach meiner Erfahrung wird die Platinflüssigkeit durch grosse Alkalimengen wie durch jeden Elektrolyten ausgefällt, allerdings viel langsamer als durch Säuren. Andererseits ist bekannt, dass verdünnte Alkalien den kolloidalen Zustand häufig besonders fördern, und so könnte man daran denken, dass die starke Erhöhung der Katalyse durch geringen Alkalizusatz dem „quellenden“ Einflusse des Alkalis auf die Metallsole und Enzyme zuzuschreiben sei, oder der Zurückdrängung der koagulierenden $H^{\cdot}$-Ionen.

Es ist bei den organischen Enzymen eine häufige und bekannte Erscheinung, dass auch ihre andere spezifische Fermentwirkung, wie die Zuckerinversion durch Invertin, von geringen $H^{\cdot}$-, resp. OH'-Ionenzusätzen befördert wird. Wie die H_2O_2-Katalyse der Metallsole und Fermente durch Alkali, so wird auch die katalytische Wirkung des Invertins auf die Zuckerinversion durch geringe Schwefelsäurezusätze erhöht, geht bei weiterem Säurezusatz ebenfalls durch ein Maximum und wird bei noch grösserem Säurezusatz sogar auch erheblich kleiner als ohne Säurezusatz. Dies ist durch die bekannte Untersuchung von O'Sullivan und Tompson (l. c.) nachgewiesen, der folgende Zahlen und Fig. 5 entnommen sind:

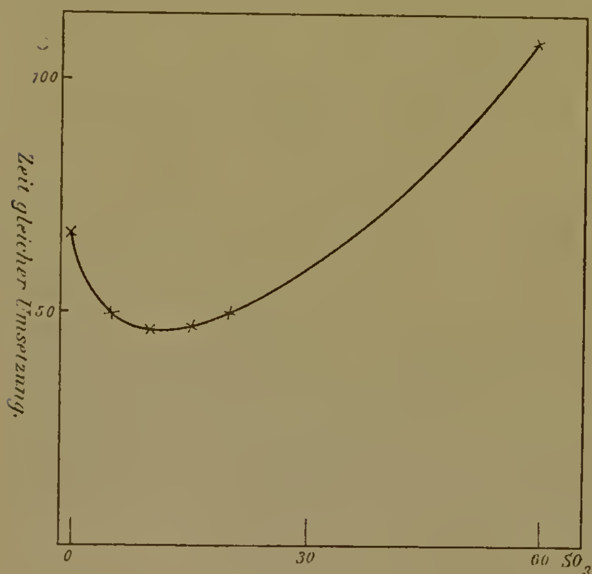


Fig. 5. Invertin.

Tabelle 7. (O. Sullivan und Tompson.)

Schwefelsäuremenge:	0	0·5	1·0	1·5	2·0	6·0	SO_3 mg in 100 g
Zeit in Minuten für gleiche Inversion:	66	48	46	47	50	108	

Die Analogie von Fig. 5 mit Fig. 3 und 4 ist sehr auffallend.

In alkalischer Lösung hat sich bisher eine allgemeine kinetische Gleichung für die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 nicht finden lassen. Vielmehr steigt bei den meisten Versuchen mit Alkali die Konstante k_1 erster Ordnung mit zunehmender Umsetzung ganz bedeutend. Dieser Umstand aber findet seine Erklärung in folgender Thatsache:

Im Gegensatze zu neutralen und sauren Lösungen ist nämlich, wie Herr Calvert demnächst zeigen wird [1]), das Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zum grössten Teile in einem anderen Zustande, nämlich als Säure gebunden vorhanden, und es scheint in diesem Zustand stabiler zu sein als das freie H_2O_2. Mit fortschreitender Reaktion, also fortschreitender Zerstörung des H_2O_2-Salzes wird aber immer mehr freies Alkali gebildet, woraus sich das Ansteigen der Konstante k_1 in alkalischen Systemen erklärt, wenigstens in den Gebieten, wo k_1 mit steigendem Alkaligehalt zunimmt.

f. Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit:

Wie bereits auf S. 50 gezeigt und aus allen Versuchen ersichtlich ist, wächst die Geschwindigkeit mit der Menge des zugesetzten Platins oder Goldes. Man muss aber nach den Eigenschaften der Sole schon von vornherein erwarten, dass diese Geschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen bei verschiedenen Präparaten trotz gleicher Metallkonzentration nicht immer gleich zu sein braucht, denn, wie wir gesehen haben, hängt der Zustand und die Wirkung der Metallsole gerade wie bei den organischen Enzymlösungen [2]) merklich von ihrer Darstellung, Vorgeschichte, ihrem Alter etc. ab und ändert sich auch durch Elektrolyte. Die Grössenordnung der Wirksamkeit bleibt allerdings bei verschiedenen Platinpräparaten und Goldpräparaten derselben Konzentration stets annähernd dieselbe.

Dagegen erhält man mit demselben Metallsolpräparat in verschiedenen Parallelversuchen unter gleichen Umständen dieselben Konstanten k_1, wie die meist befriedigende Übereinstimmung unserer Parallelversuche beweist. Wir können daher durch Messung zu ermitteln versuchen, wie sich bei Anwendung eines und desselben Platinpräparates die Konstante k_1 unter sonst gleichen Umständen mit der Verdünnung [3]) des Platins ändert. Dies ist nun in den Versuchen der Tabelle 8 und 9 mit drei

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie. 1901.

[2]) Vergl. Tammann: Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 429 (1895).

[3]) Genauer sollte man sagen: „mit der Verteilung des Metalles“, da es sich ja hier nicht um Lösungen variabler Konzentration, sondern um Suspensionen handelt.

verschiedenen reinen Platinsolen in übereinstimmender Weise gelungen. Sämtliche Versuchsreihen ergaben dieselbe Verdünnungsfunktion. Wir verwandten natürlich für jede Verdünnungsreihe ein und dasselbe Platinpräparat und verdünnten mit „Leitfähigkeitswasser“.

Vermindert man die Konzentration des Platins in geometrischer Progression (2 : 1), so sinkt auch die Geschwindigkeitskonstante k_1 der H_2O_2-Katalyse in geometrischer Progression (3 : 1 ungefähr).

Dies lässt sich durch folgende empirische Formel ausdrücken:

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^b,$$

worin k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen bezüglichen Platinkonzentrationen c_1 und c_2 bedeuten. b ist eine Konstante, die von der Natur des Platinpräparats abhängt und zwischen 1·6 und 1·3 liegt. Die folgenden Tabellen bestätigen die Brauchbarkeit obiger empirischer Formel:

Tabelle 8. (Müller von Berneck*.)

Platinkonzentration in g-Atom pro Lit.:	$\frac{1}{9500}$ Pt	$\frac{1}{19000}$ Pt	$\frac{1}{38000}$ Pt
	Platinsol Nr. 4a. b = 1·59.		
k berechnet:	—	0·018	0·0061
k beobachtet:	0·055	0·019	0·0061
k berechnet:	—	0·020	0·0068
k beobachtet:	0·061	0·021	0·0075
k berechnet:	—	0·021	0·0070
k beobachtet:	0·063	0·019	0·0070
	Platinsol Nr. 5. b = 1·33.		
k berechnet:	—	0·022	0·0086
k beobachtet:	0·054	0·022	0·0082

Ebenso ergab sich für ein grösseres Konzentrationsgebiet und ein drittes Platinsol mit $b = 1·58$:

Tabelle 9. (K. Ikeda**.)

Platinkonzentration:	$0·4343 k_1$ beob.	$0·4343 k_1$ ber.
$32 \cdot 0·88 \cdot 10^{-6}$	0·115	0·115
24 „	0·072	0·074
16 „	0·040	0·039
12 „	0·024	0·024
6 „	0·0084	0·0082
4 „	0·0046	0·0043
3 „	0·0027	0·0027

Die obige empirische Formel verliert ihre Gültigkeit bei Elektrolytzusätzen, was auch bei deren spezieller koagulierenden Wirkung nicht überraschend ist.

Auch für Gold habe ich mit Herrn Reinders den Einfluss der Katalysatorkonzentration studiert:

Tabelle 10. (W. Reinders**.)

$^1/_{22}\, H_2O_2 + {}^1/_{200}\, NaOH.$

Goldkonzentration:	0·00005 *Au*	0·000025 *Au*	0·000013 *Au*
Zeit in Minuten:	6·5	20·5	59
für 50% Umsetzung:	7·8	20·5	64
	8·0	20·5	64

$^1/_{22}\, H_2O_2 + {}^1/_{32}\, NaOH.$

Zeit in Minuten:	7·5	17	49·5
für 50% Umsetzung:	7·6	16	49·0
	7·6	18	—

Wie man sieht, steigt auch beim Gold die Geschwindigkeit ebenso wie beim Platin schneller als die Konzentration des Katalysators. Die obige Interpolationsformel ist hier wegen der Gegenwart des Elektrolyten nicht anwendbar.

Auch die von O'Sullivan und Tompson (l. c.) sowie von Duclaux[1]) behauptete direkte Proportionalität zwischen katalytischer Wirkung und Konzentration des Invertin- und Labfermentes gilt nur unter bestimmten Bedingungen und zeigt ausserhalb derselben grosse Mannigfaltigkeit.

g. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit:

Um den Einfluss der Temperatur auf die studierte Reaktion festzustellen, wurde die Konstante der Platinkatalyse des H_2O_2 bei den Temperaturen 25°, 45°, 65° und 85° mit einem und demselben Präparate und unter sonst gleichen Bedingungen gemessen. Um vor den zufälligen Verunreinigungen durch das Glas (Alkali, Mangan u. s. w.) besser geschützt zu sein, wurde stets in saurer Lösung, d. h. in 0·0005 norm. Essigsäure gearbeitet. Wegen der mit steigender Temperatur schnell zunehmenden Geschwindigkeit haben wir im Gebiete 45°—85° eine kleinere Platinmenge anwenden müssen, als im Temperaturgebiete 25°—45°. Daher wurden bei 45° Vergleichsversuche mit beiden Platinkonzentrationen angestellt. Dieselben waren 0.000008 und 0·0000028 g-Atom *Pt* im Liter. Wie wir aus Nullversuchen ohne Platin feststellten, war

[1]) Microbiologie **II**, 163. 155—170.

in dem Temperaturintervall 25°—45° die freiwillige Zersetzung des H_2O_2 ohne Platin zu vernachlässigen und blieb auch bei 85° noch stark hinter der Katalyse durch 0·0000028 g-Atom Platin pro Liter zurück.

Aus den Werten der Tabelle 11, welche Mittelwerte aus je drei Parallelversuchen*) sind, ist ersichtlich, dass bei kurzer Vorwärmungsdauer und gleichmässiger Arbeit für die gleichen Temperaturintervalle 25°—45°, 45°—65°, 65°—85° die Konstanten nach bekannten Gesetzen der chemischen Kinetik[1]) annähernd in geometrischer Progression wachsen, nämlich für je 20° auf etwa das Dreifache. Pro 10° Temperaturintervall ergiebt sich im Mittel der Quotient 1·7. Bei Anwendung der Gleichung von van't Hoff-Arrhenius[2]) $ln \frac{k'}{k''} = A \frac{T'-T''}{T' \cdot T''}$ erhalten wir mit der Konstanten $A = 5899$ folgende Tabelle:

Tabelle 11. (Müller von Berneck*.)

Temperatur 273°	+ 25°	+ 45°	+ 45°	+ 65°	+ 85°
k beobachtet	0·0039	0·013	0·0032	0·0085	0·024
k berechnet	0·0037	—	0·0030	0·0090	—

Wie wir sehen, sind die Forderungen der Theorie annähernd erfüllt, doch möchten wir auf diese Übereinstimmung nur bei sehr kurzer Vorwärmung und Versuchsdauer Gewicht legen, und zwar aus folgendem Grunde:

Schwächender Einfluss einer Vorwärmung auf die Aktivität des Platinsols:

Es ist bekannt, dass die meist sehr instabilen Kolloide durch Erwärmen und Kochen (und auch beim Gefrieren) irreversible Zustandsänderungen (vergl. S. 17) erleiden, und viele von ihnen dabei leicht koagulieren. Dementsprechend habe auch ich beobachtet, dass meine Platinsole beim Gefrieren und bei längerem Kochen koagulieren. Es war daher auch von vornherein zu erwarten, dass eine längere Vorwärmung des Platinsols vor seiner Anwendung zur Katalyse seinen Zustand beeinflussen und seine Aktivität herabsetzen würde. Die Erfahrung hat dies völlig bestätigt. So ging*) durch 1½ stündige Vorwärmung einer mit 0·0005-norm. Essigsäure versetzten Platinflüssigkeit bei 65° deren Aktivität von 24 auf 15 herab. Ebenso ging die Katalyse durch ein 60 Minuten langes Erhitzen eines 0·00005 Pt pro Liter enthaltenden Platinsols mit 0·0005 Na_2HPO_4 bei 100° von 0·028 auf 0·013 zurück (Müller von Berneck). Im allgemeinen scheint die Schwächung des Platins beim Erhitzen mit Elektrolyten schneller einzutreten als ohne dieselben.

[1]) van't Hoff: Etud. dynam. chim. 1884. 114. Vorlesungen I, 222. 229. Ostwald: Lehrb. II (2), 152. [2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 4, 226 (1889).

Auch bei den organischen Enzymen haben bereits Schönbein[1]) und später Jacobson[2]) u. a. gezeigt, dass sie die Fähigkeit, H_2O_2 zu katalysieren, beim Erhitzen verlieren, ohne allerdings ihre spezifischen anderen Fermentwirkungen, z. B. auf Amygdalin ganz zu verlieren. Doch geht auch diese spezifische Fermentwirkung[3]) bei gewissen Temperaturen schliesslich zu Grunde. Wir sehen also auch hier wieder eine Analogie des Platins mit den Fermenten in seiner Schwächung durch Erhitzen. Würde das Platin ebenso empfindlich gegen Erhitzen sein, wie die organischen Fermente, so würde das Platinsol vermutlich auch die bekannte[4]) typische Eigenschaft derselben zeigen, bei Erhöhung der Temperatur ein Maximum seiner Aktivität, das bekannte sogenannte Temperaturoptimum zu zeigen.

Nach unseren obigen Versuchen ist es aber sehr wahrscheinlich, dass auch für Platinsol ein solches Maximum der Aktivität bei steigender Temperatur eintritt, wenn man Vorwärmungszeit oder Versuchsdauer genügend lange Zeit ausdehnt. Mein Platinsol ist eben (vergl. S. 57) eine sehr widerstandsfähige Fermentlösung, die ihren an sich auch instabilen Zustand bei Störungen meist sehr viel langsamer ändert, als die organischen Fermente, und dadurch ist es erklärlich, dass wir bei gleichmässigem Arbeiten und bei relativ kurzer Vorwärmungszeit im Gegensatz zu den organischen Fermenten kein Maximum, sondern die normale Temperaturfunktion nach van't Hoff-Arrhenius erhalten haben.

Dieses Maximum ist aber inzwischen in der That bei einer anderen Katalyse, der Knallgasvereinigung, von Herrn Ernst[5]) mit meinen Platinsolen gefunden worden, worüber derselbe bald selbst berichten wird. Es ist also auch diese charakteristische Seite der organischen Enzymwirkung bei meinem anorganischen Fermentmodell vorhanden.

III. Die Vergiftungs-(Lähmungs-)erscheinungen bei den Platin- und Goldsolen wie bei den Fermenten.

a. Vergiftung durch H_2S oder CS_2.

Schon Faraday[6]) beschreibt die interessante Thatsache, dass ein

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (1) 89, 326. [2]) l. c. S. 342.

[3]) Ladenburg: Handwörterb. 4, 101.

[4]) Vergl. Tammann: Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, 324. Ladenburg: Handwörterb. 4, S. 103, 108, 112, 117, 120 und die citierten Lehrbücher über Fermente und physiol. Chem.

[5]) Vergl. Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 266 (1899). Physik. Zeitschr. II, 7 (1900). Zeitschr. f. physik. Chem. (1901).

[6]) Pogg. Ann. 33. Ostwalds Klassiker 87, 30.

mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff verunreinigtes Knallgasgemisch durch Platinmetallbleche nicht mehr katalysiert wird[1]. Ebenso haben wir*) gefunden, dass eine mit Spuren von H_2S versetzte Platinflüssigkeit oder Goldflüssigkeit auch ihre Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu katalysieren und Guajaktinktur zu bläuen, verloren hat. Um die Empfindlichkeit des Platins gegen diese Schwefelwasserstoff-„Vergiftung“ zu bestimmen, haben wir durch die Versuche der Tabelle 12 die Frage beantwortet, in welcher Verdünnung der Schwefelwasserstoff die Aktivität meiner Platinsole auf H_2O_2 noch merklich herabsetzt. Zu diesem Zwecke wurden variable Mengen von H_2S als H_2S-Wasser zu denselben Mengen von Platinsol zugesetzt und die eintretenden Zersetzungsgeschwindigkeiten des H_2O_2 wie sonst gemessen. Der Titer des H_2S gegen das Permanganat konnte vernachlässigt werden:

Tabelle 12 (Müller von Berneck).

$0{\cdot}04\,H_2O + 0{\cdot}00003\,Pt$

t	0	15	30	60
Zusatz von $\frac{1}{\infty}H_2S$:				
$a - x$	18·8	11·1	7·0	2·8
	18·8	11·1	6·8	2·5
Zusatz von $0{\cdot}0003\,H_2S$:				
$a - x$	18·6		18·4	18·4
	18·8		18·7	18·7
Zusatz von $0{\cdot}00003\,H_2S$:				
$a - x$	18·8		18·7	18·7
	18·8		18·7	18·5
Zusatz von $0{\cdot}000003\,H_2S$:				
$a - x$	18·9	14·4	10·9	6·5
	19·1	14·3	11·1	6·8

Wir sehen also, dass Schwefelwasserstoff noch in einer Verdünnung von 0·000003 Mol H_2S pro Liter stark verzögernd auf die Platinkatalyse des H_2O_2 wirkt, die erst bei einer zehnfach grösseren Verdünnung des H_2S dieselbe Geschwindigkeit wie ohne Zusatz erreichte*). Ist die H_2O_2-Konzentration auf 0·00003 Mol H_2S pro Liter gestiegen, so ist die Reaktion äusserst stark gelähmt. Wir haben übrigens an konzentrierten Platinsolen öfters beobachtet, dass das Platin beim H_2S-Zusatz in Flocken wahrscheinlich mit Schwefel vermischt koaguliert. Es ist überhaupt so gut wie sicher, dass in den so stark verdünnten Lösungen der Schwefelwasserstoff sofort durch Oxydation in Schwefel übergeht, und also übt wahrscheinlich dieser die lähmende Wirkung aus. Auch Berührung mit

[1]) Über ähnliche Lähmungen bei der Oxydation vergl. Centnerszwer: Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 1. Bigelow: ibid. 26, 493 (1898).

schwefelhaltigem Kautschuk setzt nach unseren gelegentlichen Erfahrungen die Aktivität der Platinflüssigkeit merklich herab.

Mit Herrn W. Reinders habe ich ebenso die Frage untersucht, ob das Gold und das Platin auch in alkalischer H_2S-Lösung in ihrer katalytischen Wirkung gelähmt werden:

Tabelle 13 (W. Reinders)**.

$0{\cdot}01\,H_2O_2 + 0{\cdot}03\,NaOH + 0{\cdot}000025\,Au$ oder $+\,0{\cdot}0000037\,Pt$

NaHS in Mol. pro Lit.:		$\frac{1}{\infty}$	0·000001	0·0000001
Zeit in Minuten	für *Au*	8·9	18; 18	11; 10
für 50% Umsetzung:	für *Pt*	6·8	17; 18	10; 10

Wie man sieht, ist ein g-Atom Schwefel in zehn Millionen Litern Wasser (also in einer Verdünnung von 1 : 300000000) noch deutlich durch seine verzögernde Wirkung auf die Metallkatalyse bemerklich. Man ist natürlich zunächst geneigt, daran zu denken, dass Platin und Gold in Schwefelverbindungen übergeführt und dadurch unwirksam gemacht werden. Diese Erklärung ist nur deshalb unbefriedigend, weil die noch merklichen Giftmengen im stöchiometrischen Verhältnis zum Metall doch recht klein sind. Es würde ja freilich schon genügen, dass nur die Oberfläche des Metalls chemisch verändert oder bedeckt wird.

Gerade in dieser Lähmung der katalytischen Wirkung durch gewisse Zusätze tritt die Analogie der kolloidalen Metallsole zu den organischen Fermenten ganz auffallend hervor. Bereits Schönbein hat für die organischen Fermente ebenfalls festgestellt, dass ihre katalytische Wirkung auf H_2O_2 durch geringe H_2S-Zusätze gelähmt wird. Er schreibt[1]: „Wird zu den frischen wässerigen Auszügen von Pflanzenteilen, z. B. der Kartoffelschalen, der Blätter des Leontodon taraxaeum, des schwarzen Senfes etc., welche noch sichtliche Mengen Sauerstoffgas aus dem ihnen beigemischten Wasserstoffsuperoxyd zu entbinden und entweder schon die reine oder die H_2O_2-haltige Guajaktinktur zu bläuen vermögen, nur eine verhältnismässig sehr kleine Menge H_2S-haltigen Wassers gefügt, so verlieren sie die erwähnte Wirksamkeit augenblicklich, gerade so, als ob sie bis zum Sieden erhitzt worden wären.“

Die Analogie der von Schönbein für die organischen Fermente und von uns für die Platinflüssigkeit und die Goldflüssigkeit konstatierten Lähmung springt in die Augen.

Ich habe ferner mit Müller von Berneck* gezeigt, dass auch die H_2O_2-Katalyse des Platins ebenso wie nach Faraday die Knallgas-

[1]) Schönbein: Journ. f. prakt. Chem. (1) 89, 340.

katalyse durch Schwefelkohlenstoff gehemmt wird. Dies ist in der That ganz merklich der Fall und erinnert an Wirkungen dieses Giftes auf die Fermente. So hat bereits Zöller[1]) dargethan, dass durch geringe CS_2-Mengen die Alkoholgärung und Fäulnisprozesse gehemmt werden.

b. Vergiftung durch Blausäure:

In einer[2]) seiner interessanten Abhandlungen schreibt Schönbein: „Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass alle organischen Materien, welche das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysieren vermögen, bei Anwesenheit auch verhältnismässig nur sehr kleiner Mengen von Blausäure diese Wirksamkeit entweder gar nicht mehr oder nur sehr schwach äussern." Und ferner:

„Um zu zeigen, wie ausserordentlich empfindlich die katalysierende Materie des Leontodon u. s. w. gegen die Blausäure ist, will ich noch bemerken, dass frische Blätter dieser Pflanze, nur einige Sekunden lang in Blausäuredampf gehalten, dadurch ihr Vermögen einbüssen, H_2O_2 zu zerlegen, und damit auch die Fähigkeit, mit atmosphärischem Sauerstoff und Wasser eine die Guajaktinktur bläuende Flüssigkeit zu erzeugen. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass solche Blätter durch Liegenlassen an der freien Luft ihre ursprüngliche katalytische Wirksamkeit wiedererlangen u. s. w. . . ."

An einer anderen Stelle derselben Abhandlung[3]) sagt Schönbein: „Nun habe ich aber schon früher gezeigt, dass die katalytische Wirksamkeit der Blutkörperchen schon durch kleine, ihnen beigemengte Mengen von Blausäure beinahe gänzlich aufgehoben wird, ohne dass deshalb jene zerstört oder irgendwie chemisch verändert würden, und es ist von mir an diese Thatsache die Vermutung geknüpft worden, dass die Giftigkeit der genannten Säure auf der Aufhebung oder vielmehr Lähmung des Vermögens der Blutkörperchen beruhe, den eingeatmeten unthätigen Sauerstoff der Luft chemisch zu erregen."

Auch das Blutfibrin verliert seine katalytische Wirkung auf H_2O_2 durch Zusatz geringer Blausäuremengen, ferner nach Schlossberger ebenso die Hefe[4]).

In neuerer Zeit hat E. Buchner[5]) in seinen bekannten Arbeiten

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 707. 1080.

[2]) Schönbein: Journ. f. prakt. Chem. (1) 105, 202.

[3]) l. c. S. 204. Vergl. auch Schönbein: Zeitschr. f. Biologie 3. 140, sowie die schöne Studie von E. Schaer, ibid. 6, 467.

[4]) Vergl. Liebig: Lieb. Ann. 153, 154 ff.

[5]) E. Buchner u. Rapp: Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2672 (1897). Buchner: ibid. 31, 568 (1898).

über die Zymase festgestellt, dass sowohl die katalytische Wirkung auf H_2O_2 wie auch die andere und spezifische Wirkung des Hefepresssaftes, die alkoholische Zuckergärung, durch Blausäure gelähmt werden kann, und dass der Hefepresssaft sich von beiden Lähmungen durch Lufteinleiten erholen kann. Nach Buchner ist „hier vielleicht der Punkt, wo die Forschung nach der chemischen Individualität der Zymase einzusetzen hat."

Wir haben nun festgestellt, dass meine Platinsole gerade wie nach Schönbein[1]) die meisten organischen Fermente durch Zusatz von Blausäure auch in ihrer bläuenden Wirkung auf Guajaktinktur bedeutend geschwächt werden (bei Zusatz von H_2O_2 tritt aber Blaufärbung ein).

Die Beobachtungen Schönbeins über den Einfluss der Blausäure auf die H_2O_2-Zersetzung durch organische Fermente hat neuerdings Herr Jacobson [l. c.] quantitativ geprüft und bestätigt. Da wir bei Platinflüssigkeit, wie wir sehen werden, vollständig Analoges beobachtet haben, so seien zunächst die Tabellen von Jacobson über den Einfluss der Blausäure auf die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Enzyme hier in Tabelle 14 wiedergegeben:

Tabelle 14 (Jacobson).

t Zeit in Minuten	20 ccm Emulsin + 20 ccm H_2O + 10 ccm H_2O_2		20 ccm Pankreaslösung + 40 ccm H_2O + 10 ccm H_2O_2	
	ohne HCN	+ 2 ccm von 0·5% HCN	ohne HCN	+ 2 ccm von 0·5% HCN
	ccm O_2 als Gas entwickelt	ccm O_2	ccm O_2	ccm O_2
1	2		6	
5	18		31	
10	38		40	
15	43		47	
30	47	1	50	1
40	50	2	54	2
60	60	3	60	6
75		7		8
90		8		9
130		12		16
270		23		28
340		28		37
1440		48		60

[1] Journ. f. prakt. Chem. (1) 105, 203.

Jacobson bemerkt hierzu:

„Die Blausäure wirkt auf die Sauerstoff entbindende Kraft beider Fermente in gleicher Weise ein. Bei der Mandelemulsion wie bei dem Pankreasauszuge beginnt die Sauerstoffabspaltung bei Zusatz von 0·02 % *HCN* erst dann, wenn ohne Zusatz die Entwickelung beinahe beendet ist, d. h. der Beginn der Ausscheidung ist um eine halbe Stunde verzögert. Die Entwickelung geschieht sehr stockend und ist bei dem Pankreasauszug erst in 24 Stunden beendet. Bei der Emulsion sind nach dieser Zeit erst $^4/_5$ des abspaltbaren Sauerstoffs entbunden. Bei Zusatz grösserer Mengen *HCN* ist die Entwickelung noch weit stärker verzögert."

Auch E. Schaer[1]) hat diese Blausäurelähmung und die „Erholung" davon bei der H_2O_2-Katalyse durch Malzauszug und durch Abrusenzym beobachtet.

Wir haben nun (Tabelle 15) bei den kolloidalen Platinsolen und Goldsolen (Tabelle 17) eine ganz analoge lähmende Wirkung von sehr geringen Blausäurezusätzen auf die H_2O_2-Katalyse beobachtet. Während im Nullversuch*) ohne *HCN*-Zusatz die Platinkatalyse bereits nach 30 Minuten mehr als zur Hälfte eingetreten war, ist bei Zusatz von 0·008 Mol *HCN* pro Liter zuerst überhaupt kaum eine Reaktion nachweisbar. Diese tritt aber, gerade wie bei Jacobsons organischen Fermenten, nach einer langen Zeit anfänglicher Lähmung allmählich auch beim Platin wieder ein, und zwar steigert sich, wie wir aus den Konstanten k_1 der Tabelle 15 ersehen, die Geschwindigkeit der Reaktion immer mehr. Die lähmende Wirkung der Blausäure verschwindet also auch hier allmählich, das Platin „erholt" sich auch von der „Vergiftung" und wird wieder wirksam. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Erholung

Tabelle 15 (Müller von Berneck).*

$0{\cdot}037\, H_2O_2 + 0{\cdot}00003\, Pt + 0{\cdot}008\, HCN$

t	0	40	960	1140	1420	2330	2520	2660
$a - x$	19·5	19·5	18·6	18·2	17·7	11·0	8·9	6·7
$10^6 \cdot 0{\cdot}4343 k_1$		0	20	20	30	110	140	180
$a - x$	19·4	19·4	18·3	17·6	17·1	5·6	3·4	2·5
$10^6 \cdot 0{\cdot}4343 k_1$		0	27	30	40	230	320	330

in einer Verbrennung der Blausäure besteht[2]). Man hat bereits nach Kobert die Oxydation der Blausäure im Blute durch Wasserstoffsuper-

[1]) Festschrift z. Feier des 50j. Jubil der Proff. Kölliker u. Nägeli. Zürich 1891.
[2]) Vergl R. Kobert: Über Cyanmethämoglobin Stuttgart 1891. S. 47.

oxyd benutzt, um die Vergiftungserscheinungen des Blutes und der Atmungsvorgänge durch Blausäure, wie sie z. B. in den südafrikanischen Goldwäschereien eintreten, durch subkutane Einverleibung von H_2O_2 in das Blut zu heilen[1]).

Es muss auffallen, dass es gerade die Blut- und Atmungsgifte, Blausäure und Schwefelwasserstoff, sind[2]), welche auch auf das Platin- und Goldsol besonders lähmend als „Paralysatoren" wirken. Wir haben daher bei unseren weiteren Untersuchungen hauptsächlich die bekanntesten Blutgifte, dann aber auch Enzymgifte auf lähmende Wirkung bei der Platinkatalyse geprüft.

Es genügen übrigens schon ganz erstaunlich geringe Spuren von Blausäure, um die Wirkung des Platins erheblich zu lähmen, wie ich bereits mit Müller von Berneck* gezeigt habe, und wie auch folgende Messungen darthun:

Tabelle 16 (Ikeda).**

$0{\cdot}06\ H_2O_2 + 0{\cdot}00001\ Pt$

Konzentration von HCN in Mol. pro Lit:	$\frac{1}{\infty}$	0·000 000 05	0·000 0001	0·000 000
Zeit in Minuten für 50%, Umsetzung:	7·5	15·4	22·0	40·9

Hier sehen wir die ausserordentliche lähmende Wirkung, „Giftigkeit", welche die Blausäure auf die Platinkatalyse ausübt. Bei der angewandten Platinmenge ist schon die Wirkung von 1 Mol HCN in 20 Millionen Litern (also pro Liter 0·0014 Milligramm) genügend, um die Geschwindigkeit der Katalyse auf die Hälfte herabzusetzen.

Auch das Blut lässt, wie Kobert[3]) gezeigt hat, in seinem veränderten Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd noch 0·002 Milligramm Blausäure mit Sicherheit erkennen.

Werfen wir nun die Frage auf, wie denn obige lähmende Wirkung der Blausäure auf das Platin zustandekommt, so liegt es zunächst nahe, an eine Auflösung des Platins zu Cyanüren zu denken[4]). Dem steht aber die Schwierigkeit entgegen, dass die Mengen Blausäure, welche schon sehr merklich lähmend sind, in zu kleinem stöchiometrischen Verhältnisse zu den vorhandenen Platinmengen stehen. Man kann freilich geltend machen, dass es gerade die feinsten Platinteilchen sind,

---

[1]) Kobert: Lehrb. d. Intoxikationen S. 516.

[2]) Vergl. Kobert: l. c. Landois: Lehrb. d. Physiologie (2. Aufl.) S. 255. 474. Neumeister: Lehrb. d. physiol. Chem. 578. 579. (2. Aufl.)

[3]) Über Cyanmethämoglobin S. 44.

[4]) Vergl. Deville u. Debray: Ber. d. d. chem. Ges. 9 355.

welche zuerst gelöst werden, und dass diese gerade die relativ am meisten wirksamen sind. Herr Reinders hat denn auch beim Golde mit mir festgestellt, wie bei der bekannten Löslichkeit desselben in sauerstoffhaltigem KCN zu erwarten war, dass der Zusatz von 0·0001 KCN die katalytische Wirkung von 0·000025 Au völlig beseitigt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Tabelle 17 (Reinders).**



$0·04\, H_2O_2 + 0·03\, NaOH + 0·000025\, Au$

Konzentration von KCN in Mol. pro Lit:	$\frac{1}{\infty}$	0·0001	0·000001	0·00000002
Zeit in Minuten für 50% Umsetzung:	9·8	sehr lang	79	11·4

Da 4 KCN zur Auflösung von 1 Au nötig sind, so würde in Gegenwart von 0·000001 KCN nur 0·00000025 Au in maximo gelöst werden können, also nur 1% des vorhandenen Katalysators. Trotzdem ist die Reaktion von 9·8 Minuten auf 79 Minuten durch diesen Zusatz verzögert. Ich halte es trotzdem aber für durchaus wahrscheinlich, dass es sich bei dieser und anderen Lähmungen von Kontaktwirkungen um eine chemische Wechselwirkung zwischen dem Gifte, d. h. der Blausäure, und dem Katalysator, d. h. dem Platin, handelt, doch braucht dies gerade kein völliger chemischer Umsatz zu sein. Die Wirkung kann vielmehr in einer hier jedenfalls sehr massgebenden Änderung der Oberflächeneigenschaften des Katalysators bestehen. So sind z. B. $AuCy$ und $PtCy_2$ in Wasser unlösliche Körper[1]). Es sei ferner daran erinnert, dass sich die Oberflächenspannung und damit auch der Oberflächenzustand des Quecksilbers gegen Wasser z. B. ändert beim Zusatz von Cyankalium[2]). Da freie Quecksilberflächen unter bestimmten Umständen auch heftig katalytisch auf H_2O_2 wirken, so wird sich hier beim Zusatz von Cyankalium und durch sonstige willkürliche Änderung der Oberflächenspannung prüfen lassen, ob ein solcher Zusammenhang mit der Katalyse besteht. Auch bei der Katalyse des H_2O_2 durch Blut ist man zu der Vorstellung einer chemischen Wirkung der Blausäure gelangt. So schreibt Kobert[3]):

„Fragen wir, was wir über unsere wunderbare Substanz wissen, welche die Reduktion des stehenden Blutes bedingt, und die das H_2O_2 so prompt zerlegt, so können wir darauf nur die Antwort geben: es ist die, vielleicht aldehydische, wirksame Gruppe im Molekül des lebenden

---

1) Vergl. Ladenburg: Handwörterbuch 3, 110. 111.

2) Vergl. z. B. Nernst: Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 29 (1897). Luggin: ibid. 4, 283. S. vor allem Ostwald: Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 583 (1887).

3) Über Cyanmethämoglobin S. 45.

Protoplasmas, die im Arterin enthalten ist und auch bei der Zerstörung desselben durch destilliertes Wasser noch fortexistiert und dann neben dem Hämoglobin in Lösung vorhanden ist. Ebendieselbe Gruppe ist in Cytin und in allem lebenden Protoplasma der Tiere und Pflanzen enthalten und bedingt, dass alle diese Protoplasmaarten H_2O_2 zerlegen und mit Oxyhämoglobin gemischt in verkorkter Flasche das letztere reduzieren, indem sie selbst den Sauerstoff aufzehren. Alle stark reduzierenden Stoffe, wie Hydrazin, Hydroxylamin oder *HCN* wandeln unsere wirksame Gruppe im Protoplasmamolekül in eine unwirksame um und töten dadurch das Protoplasma."

Loew[1]) bestreitet das Vorhandensein einer Aldehyd- oder Ketogruppe in den Eiweissstoffen. Ist aber in dem Arterin eine Aldehyd- oder Ketogruppe vorhanden, so könnte auch Nitril-, resp. Oximbildung zur Erklärung der Vergiftung durch Blausäure und Hydroxylamin herangezogen werden.

Einfluss der Mischungsreihenfolge auf die Lähmung:

Die Analogie der Blausäurewirkung auf Blut und Enzyme und auf Platinsol und Goldsol äussert sich aber nicht nur in ihrer Heftigkeit und in den Erholungserscheinungen, sondern auch darin, dass die Reihenfolge, in welcher *HCN* und H_2O_2 zum Katalysator, d. h. also zum Blut, Enzym oder Metallsol gesetzt werden, wichtig ist für den erzielten Grad des Lähmung.

Stets ist die Lähmung des Katalysators stärker, wenn man zu ihm zuerst die Blausäure und dann das H_2O_2 hinzusetzt, als wenn man in umgekehrter Reihenfolge verfährt.

So wurde (Reinders)** beim vorherigen Zusatz von 0·000001 *KCN* zu 0·000025 *Au* bei nachträglichem Zusatz von H_2O_2 dessen Zersetzung zu 50% erst in 50 Minuten vollendet, während sie, als man zuerst das H_2O_2 und erst nachher das *KCN* zum Goldsol hinzugab, schon in 8·7 Minuten bis auf 50% ablief, also viel geringere Vergiftung eingetreten war. Auch beim Platin hat Herr Ikeda** einen ähnlichen Einfluss der Reihenfolge beobachtet.

Ebenso schreibt Schönbein[2]):

„Ich darf jedoch nicht unbemerkt lassen, dass es, um die besagte Reaktion zu erhalten, keineswegs gleichgültig ist, in welcher Aufeinanderfolge man Blausäure und H_2O_2 zu der Blutflüssigkeit fügt. Denn wird das Superoxyd in einiger Menge zuerst beigemischt, so . . . . . . wird

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 31, 129.
[2]) Zeitschr. f. Biologie 3, 144 (1867).

das Wasserstoffsuperoxyd ebenso lebhaft katalysiert, als wenn keine Blausäure im Blute vorhanden wäre . . . . . .“

Einen ähnlichen Einfluss der Reihenfolge hat Ed. Schaer[1]) bei der Blausäurehemmung der katalytischen Wirkung des Abrusenzyms oder des Malzenzyms auf H_2O_2 beobachtet.

c. Vergiftung durch Jodcyan:

Nach Kobert[2]) ist das Jodcyan ein ausgesprochenes Blutgift und Protoplasmagift. Es wirkt auf Warmblüter nur drei- bis viermal weniger tödlich als die in ihm enthaltene Blausäure. Durch diese physiologische Notiz angeregt, habe ich daher in Gemeinschaft mit Herrn Ikeda** auch die Giftigkeit des Jodcyans auf die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds untersucht. Hierbei stellte sich in der That heraus, dass das Jodcyan auch eines der stärksten Platingifte ist und hierin der Blausäure nur wenig nachsteht:

Tabelle 18 (Ikeda).**

$0{\cdot}07\, H_2O_2 + 0{\cdot}00001\, Pt$

Konzentration des JCN in g-Mol pro Lit:	$\frac{1}{\infty}$	0·000000025	0·00000005	0·0000001	0·00000025	0·0000005	0·000001
Zeit in Minuten für 50% Umsetzung:	7·1	10·5	11·6	16	26·3	35·8	54·6

Wir sehen also aus Tabelle 18, dass die katalytische Wirkung von 0·00001 Pt durch eine Menge von 1 Mol JCN in ungefähr 13 Millionen Litern Wasser schon auf die Hälfte herabgesetzt wird. Bei der Jodcyanvergiftung des Platins wurden übrigens im Gegensatz zu der Blausäurevergiftung desselben keine Erholungserscheinungen beobachtet.

d. Vergiftung durch Jod.

Nach dem obigen Befunde konnte man besonders gespannt sein, ob sich auch das freie Jod für die Platinkatalyse des H_2O_2 als lähmendes „Gift“ erweisen würde. Dies ist nun in der That der Fall. Es gehört ebenfalls zu den stärksten Platingiften, was um so sonderbarer ist, als bei höherer Temperatur die Vereinigung des Jods mit trockenem Wasserstoffgas zu HJ gerade durch die katalytische Wirkung von Platin[3]) bewirkt wird. In Gegenwart von flüssigem Wasser und von Sauerstoff ist das bei der H_2O_2-Katalyse offenbar anders.

---

[1]) Festschrift z. 50j. Jub. der Proff. Kölliker u. Nägeli. Zürich 1891.

[2]) Über Cyanmethämoglobin S. 54. 57. Lehrb. d. Intoxikationen S. 520.

[3]) Vergl. Bodenstein: Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 60 (1894).

Tabelle 19 (Ikeda).**


$0·07\, H_2O_2 + 0·00001\, Pt$

g-Mol Jod (J_2) im Liter	$\frac{1}{\infty}$	0·0000001	0·0000002	0·0000004	0·000001
Zeit in Minuten für 50% Umsetzung:	7·7	13·9	19·8	21·6	33·8

Aus dieser Tabelle 19 ersehen wir die grosse Giftigkeit des Jods für die Pt-Katalyse des H_2O_2. Es genügte für die angewandte Platinmenge ein Zusatz von etwa 1 g-Mol J_2 in 7 Millionen Litern Wasser, um die katalytische Wirkung dieser Platinmenge auf den halben Wert zu vermindern. Es sei hier. aber bemerkt, dass sich oft verschiedene Platinsolpräparate verschieden empfindlich gegen dasselbe Gift erweisen, wenn auch die Grössenordnung der Empfindlichkeit stets dieselbe bleibt. So war bei einem anderen Platinpräparate eine siebenmal grössere Jodmenge für dieselbe Platinmenge nötig, um deren katalytische Wirksamkeit auf die Hälfte zu reduzieren. Erholungserscheinungen haben wir hier ebensowenig beobachtet, wie beim Jodcyan.

Auch das Jod gilt in gewisser Beziehung als ein intensives Blutgift[1]), indem es die Blutkörperchen zerstört.

e. Vergiftung durch Brom:

Wenn das Jod dadurch lähmend wirkt, dass es das Platin unter Oxydation chemisch angreift, so wäre wohl zu erwarten, dass Brom noch stärker lähmend wirken sollte. Der Versuch ergab uns aber gerade das Gegenteil. Nach einer Messungsreihe von Ikeda** ist viel mehr Brom (ungefähr 1 g-Mol Br_2 in 23000 Litern) als Jod nötig, um die katalytische Wirkung des Platins auf die Hälfte herabzusetzen. Das Brom ist zwar noch ein erhebliches Platingift, aber ein viel schwächeres als Jod.

f. Vergiftung durch Anilin:

Anilin ist bekanntlich ein Blutgift[2]). Es hat sich bei unseren Versuchen auch als ein merkliches Platingift erwiesen, welches die Wirkung von 0·000015 Pt pro Liter schon in einer Verdünnung von mehr als 5000 Litern pro 1 g Mol. $C_6H_5NH_2$ auf weniger als die Hälfte herabsetzt:

Tabelle 20 (Ikeda).**


$0·03\, H_2O_2 + 0·000015\, Pt$

g-Mol $C_6H_5NH_2$ pro Liter:	$\frac{1}{\infty}$	0·00018	0·00035	0·0007
Zeit in Minuten für 50% Umsetzung:	7	18	21	26

[1]) Kobert: Lehrb. d. Intoxikationen S. 373.

[2]) Kobert: Lehrb. d. Intoxikationen S. 498.

g. Vergiftung durch Hydroxylaminchlorhydrat.

Hydroxylamin ist als starkes Blut- und Protoplasmagift bekannt[1]). Nach Jacobson (l. c.) wirkt das Hydroxylaminchlorhydrat auch stark lähmend auf die H_2O_2-Katalyse durch Enzyme und nach Wroblewsky[2]) auch auf die Zymasewirkung. Wir untersuchten daher auch dieses Gift auf seine lähmenden Eigenschaften bei der Platinkatalyse des H_2O_2, die in der That in sehr erheblicher Weise vorhanden sind:

Tabelle 21 (Ikeda).**

$0{\cdot}03\,H_2O_2 + 0{\cdot}00001\,Pt$

g-Mol Hydroxylamin pro Lit.:	1/∞	0·00002	0·00004	0·00008	0·0001	0·0004
Zeit in Minuten für 50% Umsetzung:	18·6	21·5	30·6	57·8	58·6	220

Die Wirksamkeit der angewandten Platinmenge wird also schon durch Zusatz von 0·000055 Mol Hydroxylaminchlorhydrat pro Liter auf die Hälfte herabgedrückt. Es sei übrigens auf die Existenz einer komplexen Hydroxylaminplatobase hingewiesen[3]).

h. Vergiftung durch Amylnitrit und salpetrige Säure.

Amylnitrit[4]) gilt als starkes Blutgift. Bei der Anwendung auf die Platinkatalyse des H_2O_2 stellte sich heraus, dass frisch gereinigtes Amylnitrit nicht sehr stark lähmend wirkt. Dagegen nahm die Lösung bei mehrtägigem Stehen im diffusen Tageslicht erheblich stärkere giftige Wirkung an, so dass jetzt schon eine Lösung von 0·00057 Mol Amylnitrit pro Liter die Platinkatalyse auf die Hälfte erniedrigte, während vom frisch destillierten Amylnitrit die neunfache Menge hierzu nötig war (Ikeda**). Es sind also wohl die Zersetzungsprodukte des Amylnitrits, welche lähmend wirken, und das kann auch im Blutlauf der Fall sein. Auch bei Amylnitrit war die Reihenfolge des Zusatzes von Gift und H_2O_2 zum Platin wesentlich.

Natürlich haben wir auch die salpetrige Säure und Natriumnitrit auf ihre Giftigkeit für Platin untersucht und festgestellt, dass sie schwache, aber noch merkliche Gifte sind. Bekanntlich giebt es auch Komplexe der salpetrigen Säure mit Platinoxydul[5]).

i. Vergiftung durch Arsenwasserstoff.

Arsenwasserstoff ist bekanntlich ein furchtbares Atmungsgift. Er

[1]) Kobert: Lehrb. d. Intoxikationen S. 486.
[2]) Centralbl. f. Physiologie 13, 284 (1899).
[3]) Alexander: Lieb. Ann. 246, 239. Uhlenhuth: ibid. 311, 120.
[4]) Kobert: Lehrb. d. Intox. S. 494.
[5]) Vergl. Ladenburg: Handwörterbuch 9, 282.

löst die roten Blutkörperchen auf[1]). Nach unserem Befunde ist er auch ein sehr starkes Platingift.

Tabelle 22 (Ikeda).**

$0{\cdot}03\,H_2O_2 + 0{\cdot}00001\,Pt$

t	$a - x$ ohne AsH_3	$a - x$ mit AsH_3
0	6·07	7·04
16·3	2·75	6·75

Beim Einleiten des AsH_3 in die Pt-Flüssigkeit wurde die Farbe derselben deutlich dunkler, offenbar durch Abscheidung von Arsen. Vielleicht beruht also die Lähmung hier nur auf einer Bedeckung der Platinoberfläche mit Arsen.

j. Vergiftung durch arsenige Säure.

Im merkwürdigen Gegensatze zum AsH_3 ist die arsenige Säure zwar noch ein merkliches Platingift, aber bedeutend weniger als Arsenwasserstoff. Erst durch 0·01 As_2O_3 wurde die katalytische Wirkung von 0·00001 Pt auf den dritten bis vierten Teil herabgedrückt. Dieses Resultat ist insofern interessant, als die arsenige Säure nach E. Buchner[2]) auch nur zu den sehr schwachen Enzymgiften gehört.

k. Vergiftung durch Phosphor und Phosphorwasserstoff.

Die Giftigkeit des Phosphors ist bekannt. Kobert[3]) schreibt hierüber: „So ist es vom chemischen Standpunkt aus gar nicht zu verstehen[4]), wie in sauerstoffhaltigem Blute sich Spuren von Phosphor stundenlang halten können, ohne oxydiert zu werden, und doch ist dies thätsächlich der Fall. Noch merkwürdiger ist, dass der Phosphor sich nicht nur selbst im Organismus lange unoxydiert hält, sondern auch die zum Leben des Organismus notwendigen Oxydationsvorgänge in so eminenter Weise stört und aufhält, wie sonst höchstens Blausäure, Oxalsäure und Kohlenoxyd, mit denen der Phosphor in eine Gruppe von ganz spezifischen Stoffwechselgiften gesetzt werden kann. Wir müssen hier offen bekennen, dass wir die Phosphorwirkung auf rein chemischem Wege bis jetzt nicht erklären können. Durch eine vielbesprochene Arbeit von Bauer ist gezeigt worden, dass die vom Organismus aufgenommene Sauerstoffmenge und die abgegebene Kohlensäuremenge bei der P-Vergiftung enorm sinkt u. s. w. . . . . . .“

[1]) Kobert: Lehrb. d. Intox. S. 471.
[2]) E. Buchner u. Rapp: Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2675.
[3]) Lehrb. d. Intox. S. 417. 418.
[4]) Vergl. dagegen Centnerszwer: Zeitschr. für physik. Chem. 26, 1 (1898

Die alkoholische Gärung mit Zymase wird dagegen nach Versuchen von E. Buchner und R. Albert (Privatmitteilung) durch Phosphor nicht gelähmt.

Herr Ikeda** hat nun für die katalytische Wirksamkeit meiner Platinsole auf H_2O_2 eine sehr starke Giftigkeit von Phosphorspuren konstatiert. Schon die blosse Berührung der Platinflüssigkeit mit einem Stückchen Phosphor während 21 Stunden genügte, um die Katalyse auf ungefähr den 17ten Teil herabzusetzen. Die Gegenwart von 0·00004 Mol P_4 im Liter verminderte die Katalyse bei 0·00001 Pt pro Liter auf ungefähr den achten Teil. Auch bei dieser Phosphorvergiftung des Platins traten wie bei Blausäurevergiftung ebenfalls deutliche Erholungserscheinungen ein beim Zusatz von H_2O_2.

Die entstehende phosphorige Säure ist viel weniger giftig und vermindert erst in einer Konzentration von ungefähr 0·001 Mol pro Liter die Platinkatalyse des H_2O_2 durch obige Platinmenge auf die Hälfte. Auch dieser Unterschied des Phosphors und der phosphorigen Säure hat ein physiologisches Analogon[1]).

Dem vorstehenden Befunde entsprechend erwies sich auch Phosphorwasserstoff beim Zusatz von 0·00024 PH_3 zu 0·00001 Pt pro Lit. als ein starkes Platingift. Schon Faraday[2]) hatte beobachtet, dass Platinblech seine katalytische Aktivität auf Knallgas durch PH_3 verliert. Bei der Wasserstoffsuperoxydkatalyse fanden wir deutliche Erholung infolge des H_2O_2-Zusatzes. Interessant ist, dass auch die Therapie der Phosphorvergiftung[3]) Wasserstoffsuperoxyd als Gegenmittel anwendet.

Es existiert übrigens ein Platinhypophosphit, welches durch Einwirkung von PH_3 auf H_2PtCl_6 entsteht.

l) Vergiftung durch Kohlenoxyd.

Eines der heftigsten Blutgifte ist das Kohlenoxyd[4]). Nach Nasse[5]) beeinträchtigt die Gegenwart von CO auch die Wirkung der Invertase, nicht aber nach E. Buchner und Albert (Privatmitteilung) die alkoholische Gärung durch Zymase.

Nun hat schon Faraday festgestellt, dass die Gegenwart von CO auch die Knallgaskatalyse durch Platinbleche lähmt. Entfernt man aber das CO, so fängt das Platin wieder an zu wirken. Wir haben nun

[1]) Kobert: Kompendium d. prakt. Toxikol. (3. Aufl.) S. 87.

[2]) Pogg. Ann. 33. Ostwalds Klassiker 87, 30

[3]) Kobert: Lehrb. d. Intox. S. 422.

[4]) Kobert: Lehrb. d. Intox. S. 525. W. Sachs: Die CO-Vergiftung. Braunschweig 1900

[5]) Pflügers Archiv f. Physiol. 15, 471.

auch die Wirkung des Kohlenoxyds auf die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds untersucht und sind zu einem völlig analogen Resultate gekommen.** Es haben sich hierbei sehr eigentümliche Komplikationen herausgestellt.

Tabelle 23 (Ikeda).**

$0{\cdot}03\,H_2O_2 + 0{\cdot}00001\,Pt$

I. Nullversuch ohne CO:

t	0	15·1	18·2	23·6	26·9
$a - x$	16·9	6·5	5·1	3·4	2·7
$0{\cdot}4343k_1$		0·028	0·029	0·029	0·030

II. CO-Vergiftung und nachherige Erholung:

t	0	20·7	24.4	27·7	29·6	31·5	33.3	36·3	38·2	47·8
$a - x$	6·9	6·8	6·7	6·4	3·9	2·8	2·1	1·4	1·1	0·4

III. Erholtes Platin:

t	0	1·9	3·6	5·8	9·8	12·3	14·4	17·3	20·2
$a - x$	6·9	5·6	4·6	3·7	2·4	1·8	1·4	1·0	0·75
$0{\cdot}4343k_1$		0·046	0.047	0·047	0·047	0·048	0·048	0·048	0·048

Zunächst zeigte sich, dass das Kohlenoxyd (Versuch II in Tab. 23 und Kurve II in Fig. 6), wenn man die Platinflüssigkeit vor dem H_2O_2-Zusatz genügend lange (15 Sek.) mit dem Gase geschüttelt hatte, die Katalyse des H_2O_2 etwa 25 Minuten lang völlig lähmte. Nach Ablauf dieser Zeit aber trat dann sehr plötzlich die normale Katalyse des H_2O_2 ein, und zwar war dann das Platin nach dieser „Erholung" sogar aktiver geworden, als es vorher ohne Vergiftung (Versuch I und Kurve I) im Nullversuch gewesen war, denn nunmehr sinkt die Kurve II bei gleichem $(a - x)$-Wert viel steiler, als die Kurve I. Dieser letztere Schluss wurde auch in Versuch III und Kurve III direkt bestätigt, indem die gleiche Menge Platin wie im Nullversuch I zuerst mit CO vergiftet, dann mit H_2O_2 versetzt und die Erholung bis zur völligen Zersetzung des H_2O_2 abgewartet wurde. Hierauf wurde eine neue H_2O_2-Menge hinzugesetzt und nun erst die Katalyse desselben gemessen. Wie man sieht, ist solches erholtes oder „geheiltes" Platin aktiver als das gar nicht (I) vergiftete. Man kann dafür etwa die Erklärung geben, dass infolge eines chemi-

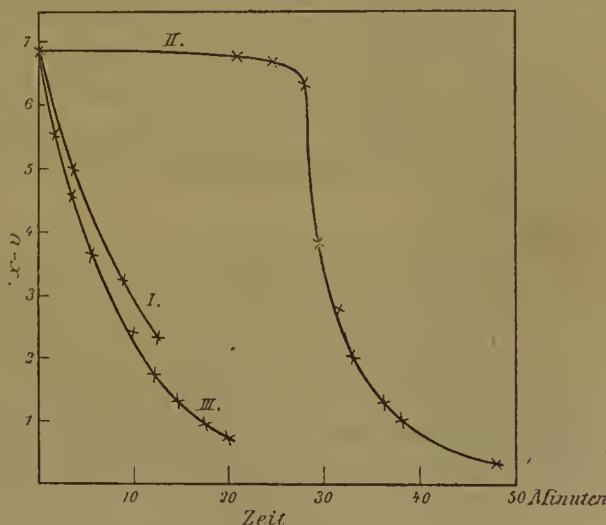


Fig. 6.

schen oder mechanischen Angriffes des Platins durch das CO die Platinoberfläche aufgelockert oder blankgeätzt wird und daher stärker katalysiert. Es ist schon von Baumann[1]), M. Traube[2]), Remsen und Keiser[3]) u. a. gezeigt worden, dass Kohlenoxyd durch H_2O_2 in Gegenwart von Palladium zu Kohlensäure oxydiert wird, dieselbe Reaktion haben wir in Gegenwart von Platinsol** festgestellt[4]). Die „Heilung" des Platins beruht also auf Verbrennung des sehr giftigen CO, die „Vergiftung" selbst entweder in einer reinen Ad- oder Absorption des CO, welches nachher verbrannt wird, oder in einer Abscheidung von Kohle[5]), oder in der Bildung einer komplexen, nachher ebenfalls verbrennenden Verbindung von Platinoxydul mit CO, zumal da Verbindungen vom Typus $PtCl_2(CO)_n$ bekannt sind[6]).

Besonders bei der CO-Vergiftung des Platins zeigte sich in den Messungen von Herrn K. Ikeda** recht deutlich der Einfluss der Reihenfolge, in welcher man CO und H_2O_2 zum Platin hinzugiebt. Setzt man nämlich zuerst das H_2O_2 und dann erst CO hinzu, so tritt keine Verzögerung der Katalyse, sondern, offenbar infolge sehr schneller Erholung, sogar eine Beschleunigung durch den CO-Zusatz ein.

m. Vergiftung durch Nitrobenzol, Pyrogallol und Oxalsäure.

Das Nitrobenzol ist bekanntlich ein schwaches Blutgift[7]). Nach unseren Versuchen (Ikeda**) stellt es sich auch als ein sehr schwaches Platingift heraus. So wurde durch mit Nitrobenzol gesättigtes Wasser die Katalyse von 0·000015 Platin pro Liter nur auf etwa die Hälfte erniedrigt.

Pyrogallol** bewirkt[8]) in einer Konzentration von 0·0002 Mol auch nur sehr schwache Lähmung der Platinkatalyse um etwa 22%.

Oxalsäure** ist ein Gift, welches ebenfalls dadurch wirkt, dass es, wie Blausäure oder Kohlenoxyd, den Stoffwechsel enorm verlangsamt[9]). Indessen ist sie bekanntlich schon viel weniger giftig als diese. Wir haben nun festgestellt, dass auch für die Pt-Katalyse die Oxalsäure

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2150 (1883).

2) Ges. Abhandlungen S. 441. 525. Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 123 (1883) **22**, 1496 (1889).

3) Amer. chem. Journ. 4, 454.

4) Im Blute soll aber das CO nicht verbrannt werden. Kobert: Lehrb. d. Intox. S. 525. 533.

5) Boudouard, Compt. rend. 128.

6) Vergl. Schützenberger: Dammers Handbuch d. anorg. Chem. **III**. 794.

7) Vergl. Kobert: Lehrb. d. Intox. S. 490.

8) Kobert: l. c. S. 481.

9) Vergl. Kobert: l. c. S. 217.

ein mittelstarkes Gift ist, welches bereits in einer Verdünnung von 1260 Lit. pro Mol. die Wirkung des Platins auf die Hälfte herabsetzt. Jedenfalls ist aber diese Wirkung verschwindend gegen die der Blausäure.

n. Wirkung von Kaliumchlorat (Ikeda).**

Das Kaliumchlorat ist ein ausgesprochenes Blutgift. Seine Wirkung besteht in der Hauptsache bekanntlich darin, dass es das Oxyhämoglobin in Methämoglobin umwandelt[1]. Wir waren daher sehr gespannt, ob dieses Salz auch eine Giftwirkung auf die *Pt*-Katalyse des H_2O_2 zeigen würde. Es hat sich herausgestellt, dass dieses Salz in Verdünnungen von 0·001 bis 0·004 Mol pro Liter diese Platinkatalyse überhaupt nicht merklich vermindert.

Gerade aber diese scheinbare Ausnahme hat nach mir gütigst zur Verfügung gestellten Versuchen von Prof. Schaer und von Prof. Kobert, die aber nur als vorläufige zu bezeichnen sind, doch wieder ihr Analogon in der Blutkatalyse des H_2O_2: Auch die H_2O_2-Katalyse des Blutes wird nach diesen Versuchen (trotz der Methämoglobinbildung) durch Kaliumchlorat nur wenig gelähmt. Der H_2O_2-Katalysator ist also beim Blute nicht das Oxyhämoglobin. Wir werden auf diesen von Kobert hervorgehobenen Punkt noch (S. 73 u. 87) zurückkommen.

o. Vergiftung durch Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid.

Es ist bekannt[2], dass durch verdünnte Sublimatlösungen die Enzyme und Toxine häufig in ihrer Wirkung geschwächt werden. Eine sehr verdünnte Sublimatlösung (0·02%) verzögerte nach Duclaux[3] die Wirkung des Invertins um 40%. Ich habe nun bereits mit Herrn Müller von Berneck* gezeigt, dass auch die Platinkatalyse durch Spuren von Sublimat erheblich gelähmt wird. Dieser Befund ist nun von Herrn Ikeda** weiter bestätigt und ausführlicher untersucht worden:

Tabelle 24 (Ikeda).**

$0{\cdot}07\,H_2O_2 + 0{\cdot}00001\,Pt$

$HgCl_2$ in *g*-Mol pro Lit:	$\frac{1}{\infty}$	0·000001	0·000002	0·000004
Zeit in Minuten für 50% Umsetzung:	5·9	20·7	35·6	63·0

[1] Vergl. Kobert: l. c. S. 476.

[2] Ladenburg: Handwörterb. 4, 103. Neumeister: Physiol. Chem. (2. Aufl. S. 103.

[3] Duclaux: Microbiologie II, 379.

Das Quecksilberchlorid setzt also schon in einer Verdünnung von ungefähr 2500000 Litern pro Mol (extrapoliert) die katalytische Wirkung von 0·00001 *Pt* pro Liter auf die Hälfte herab.

Bei Zusatz von 0·0001 normaler Salzsäure war die lähmende Wirkung des Sublimats noch grösser. Jetzt genügten bereits 1 Mol $HgCl_2$ in 3450000 Litern, um die Katalyse auf den halben Wert zu bringen, d. h. die Umsetzungszeit des H_2O_2 bei gleicher *Pt*-Menge zu verdoppeln. Das Sublimat ist jedenfalls eines der stärksten Platingifte. Wir haben bei demselben niemals Erholungserscheinungen beobachtet.

Am merkwürdigsten ist das Verhalten des Quecksilbercyanids im Vergleich mit dem des Chlorids. Schon Paul und Krönig[1]) haben in ihrer bekannten Untersuchung gezeigt, dass das Cyanid infolge seiner viel geringeren elektrolytischen Dissociation für Milzbrandsporen erheblich weniger giftig ist als das Cyanid. Wir haben nun festgestellt, dass auch für die Platinkatalyse des H_2O_2 das Quecksilbercyanid erheblich weniger „giftig" ist, als das Sublimat:

So brauchte (Ikeda**) die Platinkatalyse zur Zersetzung derselben Menge Wasserstoffsuperoxyds unter sonst gleichen Umständen:

	ohne Gift:	3·4 Minuten
in Gegenwart von	0·0048 $HgCy_2$:	69 „
„ „ „	0·0025 $HgCl_2$:	199 „
Mol. pro Lit.		

Auf dieselbe Platinmenge wirkte also im Chlorid das Quecksilber dreimal so stark lähmend als im Cyanid die doppelte Quecksilbermenge. Also auch auf die Lähmung der Platinkatalyse scheint cet. par. der Dissociationsgrad der Quecksilbersalze von erheblichem Einflusse zu sein.

Zur Erklärung dieser lähmenden Wirkung der Quecksilbersalze dürfte eine Beobachtung von Herrn Ikeda sehr wertvoll sein: Derselbe versetzte nämlich eine Mischung von H_2O_2 und verdünnter Sublimatlösung, welche innerhalb einiger Tage im Dunkeln gar nicht und im Sonnenlichte nur sehr langsam auf einander unter Reduktion des Sublimats reagierten, mit wenigen Tropfen meines konzentrierten Platinsols. Alsbald entstand ein Niederschlag von Calomel. Also auch die reduzierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds wird durch Platin beschleunigt. Falls also auch in den obigen sehr verdünnten Quecksilberlösungen eine derartige Reaktion an der Platinoberfläche sich abspielt, wäre ihre lähmende Wirkung sehr wohl erklärlich, und ebenso, warum

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 414 (1896).

das stärker dissociierte Chlorid, das nach bekannten Gesetzen[1]) leichter reduziert werden muss, auch giftiger auf die Platinkatalyse wirkt, als das schwächer dissociierte und daher schwerer reduzierbare Cyanid.

p. Vergiftung durch Natriumthiosulfat.

Da wir auf S. 66 gesehen haben, dass Stoffe, welche wie H_2S leicht Schwefel abspalten, auf die Platinkatalyse stark giftig wirken, so haben wir auch Natriumthiosulfat untersucht. Natriumthiosulfat erwies sich in der That als ein starkes Platingift, welches die Katalyse durch 0·000013 *Pt* in einer Verdünnung von 5000 Litern pro 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ bereits auf den zehnten Teil (Ikeda)** herabsetzt. Diese Wirkung ist offenbar wegen der Beziehungen des $Na_2S_2O_3$ zu S und $NaHS$ verständlich. Ein physiologisches Analogon hat sie meines Wissens nicht.

Für Platin ist übrigens eine Doppelverbindung $3\,Na_2S_2O_3 \cdot PtS_2O_3$ bekannt[2]).

q. Vergiftung durch schwefligsaures Natrium.

Schwefligsaures Natrium, Na_2SO_3, wird bekanntlich zum Desinfizieren benutzt. Wir konnten** feststellen, dass dasselbe ein merkliches, aber mässiges Platingift ist, indem es die Wirkung von 0·000011 *Pt* in einer Konzentration von 0·0019 Mol Na_2SO_3 pro Liter auf ungefähr den vierten bis neunten Teil herabsetzt. In Gegenwart von H_2O_2 findet eine ziemlich rasche Erholung des Platins statt, wie bei einem so leicht oxydierbaren Stoffe wie Na_2SO_3 zu erwarten war. Auch mit Sulfiten bildet Platin Komplexe[3]).

r. Fluorwasserstoff und Fluorammonium.

HF und seine Salze sind als Desinfektionsmittel bekannt. Dagegen vertragen Enzyme dieselben nach Effront[4]) recht gut. Auch für die Platinkatalyse zeigten in unseren Versuchen** Fluorwasserstoff und Fluorammonium in 0·01 normalen Lösungen nur ziemlich schwache verzögernde Wirkung.

s. Einfluss von „indifferenten“ Stoffen.

Um zu prüfen, wie weit überhaupt beliebige Zusätze die Platinkatalyse beeinflussen können, habe ich bereits mit Müller von Berneck* den Einfluss starker Zusätze von Alkohol (3%), Äther (3%),

---

[1]) Nernst: Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 129 (1889); Ostwald: Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) **II** (1), 827. 882. Behrend: Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 466 (1893).

[2]) Dammer: Handb. d. anorg. Chem. **III**, 808.

[3]) Dammer: Handb. der anorg. Chem. **III**, 805.

[4]) Bull. d. l. Soc. chim. (3) 5, 148. 476. 731; 6, 786 cit. nach Oppenheimer: Die Fermente S. 41. 276.

Glycerin (3 %) und Amylalkohol (1 %) untersucht und im Vergleich zu den echten Giften, wie H_2S, HCN, Jod, $HgCl_2$ u. s. w. nur sehr unerheblich gefunden. Auch diese Thatsache findet ihr Analogon bei den Enzymen, welche bekanntlich in Gegenwart von Alkohol[1]), Glycerin u. s. w. ungeschädigt bleiben können.

t. Wirkung von Elektrolyten:

Schon mit Müller von Berneck* habe ich gezeigt, dass geringe Mengen von Elektrolyten oft merklichen Einfluss auf die Platinkatalyse haben können. Dieser Einfluss aber macht sich oft nur sehr langsam geltend und ist oft erst nach mehrstündigem oder mehrtägigem Stehen der *Pt*-Flüssigkeit mit dem Elektrolyten ausgeprägt. Er ist auch der Grössenordnung nach meist viel kleiner als der der spezifischen „Gifte", den wir soeben beschrieben haben, und kann sogar mit 0·5 norm. Schwefelsäure* ein beschleunigender werden.

So ging in Tabelle 2 (S. 55) nach Zusatz von 0·0005 Mol Na_2HPO_4 pro Liter die Konstante $0{\cdot}4343k_1$ der H_2O_2-Katalyse zurück

von 0·023 auf 0·015 sofort nach Zusatz,
„ 0·026 „ 0·016 nach 1 Tage nach dem Zusatze,
„ 0·022 „ 0·013 „ 2 Tagen „ „ „
„ 0·022 „ 0·011 „ 5 „ „ „ „

Diesem zeitlichen Verlaufe der schwächenden Wirkung von Elektrolytzusätzen sind wir öfter begegnet. Er erinnert an das langsame Unwirksamwerden der organischen Fermente und den Einfluss der Salze auf ihre Aktivität[2]). Er dürfte daher rühren, dass die Kolloide und daher auch die Platinsole durch Elektrolytzusätze koaguliert werden.

Bei Säuren mit gleicher Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen ist aber der schwächende Einfluss nicht gleich, sondern je nach dem Anion verschieden. Während Salzsäure recht erheblich die Katalyse vermindert (bei 0·00001 *Pt* genügten 0·0003 HCl im Liter zur Verminderung der Katalyse auf die Hälfte. Ikeda)**, hat Salpetersäure in Konzentrationen bis zu 0·001 normal eher einen schwach beschleunigenden Einfluss. Ich stellte schon mit Müller von Berneck* fest, dass nach mehrstündiger „Inkubationszeit" der Säuren mit dem Platin die 0·01 norm. HNO_3 und 0·01 norm. H_2SO_4 zwar doch ein wenig die Katalyse verlangsamten, aber viel weniger als die gleich konzentrierte 0·01 norm. HCl. Den Einfluss der Salzsäure möchte ich daher lieber als einen chemischen betrachten, nämlich als eine teilweise Auflösung des Metalls

---

[1]) Vergl. z. B. Ruppel: Marburg, Proteïne. S. 126 (1900).

[2]) Vergl. Nasse: Pflügers Archiv 11, 138 (1875). Oppenheimer: Fermente S. 40. Jacobson: l. c.

die wir auch in Gegenwart von H_2O_2 und in Spuren auch ohne dieses konstatiert haben. Salzsäure wirkt also ähnlich wie ein „Gift" unter Bildung des Komplexes H_2PtCl_6, während die indifferenten Elektrolyte nur mit ihrer koagulierenden Wirkung oder durch ihre Adsorption in Betracht kommen.

u. Zusammenfassender Vergleich zwischen der Lähmung der Katalyse bei Blut und beim kolloidalen Platin.

Es liegen bisher ausser den auch nicht immer ganz einwandfreien Messungen von Jacobson (l. c.) so gut wie gar keine quantitativen Versuche über die Katalyse der H_2O_2 durch Enzyme und durch Blut und über deren Lähmung vor. Zum Zwecke des Vergleiches mit unseren Befunden beim Platinsol hat uns nun Herr Prof. E. Schaer (Strassburg) eine Reihe vorläufiger qualitativer Vorproben über die Blutkatalyse des H_2O_2 und deren Lähmung durch die von uns untersuchten Gifte gütigst zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Obwohl seine Versuche ausdrücklich als vorläufige charakterisiert sind, so gestatten sie doch bereits einen Vergleich:

Lähmung der H_2O_2-Katalyse

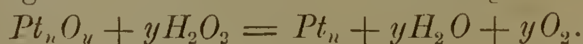
bei Zusatz von	bei Blut (Schaer)	bei Platin (Bredig, Berneck, Ikeda)
1. Schwefelwasserstoff	gar keine Katalyse	äusserst starke Lähmung
2. Jod	sehr starke Abschwächung der Katalyse	äusserst starke Lähmung
3. Quecksilberchlorid	fast gänzliche Aufhebung der Katalyse	äusserst starke Lähmung
4. Quecksilbercyanid	sehr erhebliche Abschwächung der katal. Wirkung	sehr starke Lähmung
5. Blausäure	äusserst starke Lähmung (Schönbein)	äusserst starke Lähmung
6. Hydroxylamin	katalyt. Vermögen ganz aufgehoben	starke Lähmung
7. Amylnitrit	äusserst starke Abschwächung der katal. Wirkung	starke Lähmung
8. Nitrobenzol	geringe, aber erkennbare Abschwächung d. katal. Wirkung	sehr schwache Lähmung
9. Pyrogallol	keine Schwächung der katal. Wirkung	schwache Lähmung
10. Arsenige Säure	unerhebliche Abnahme der katal. Wirkung	schwache Lähmung
11. Kaliumchlorat	deutliche, wenn auch schwache Abnahme der katal. Wirkung	keine Lähmung

bei Zusatz von	bei Blut	bei Platin
12. Salpetriger Säure	Katalyse ganz sistiert	Schwache, aber noch merkliche Verzögerung
13. Anilin.	Katalyse sehr verstärkt	Erhebliche Lähmung
14. Phosphor	Keine ersichtliche Abschwächung der Katalyse	sehr starke Lähmung
15. Schwefelkohlenstoff	Keine ersichtliche Abschwächung der Katalyse	starke Lähmung
16. Natriumthiosulfat	Katalyse sehr verstärkt	starke Lähmung

Ein Blick auf die vorstehende Übersicht lehrt uns, dass der Parallelismus zwischen der „Vergiftung“ des Blutes und der des kolloidalen Platins bei etwa zwei Dritteln der untersuchten Fälle ein befriedigender ist. Dagegen ist derselbe bei den letzten 5 Fällen nicht vorhanden. Es muss aber erwähnt werden, dass beim Anilin wahrscheinlich die alkalische Reaktion des ziemlich grossen Anilinzusatzes (3% Emulsion) in dem Versuche von Schaer die heftigere Zersetzung des H_2O_2 bewirkt hat, und dass bei Schaer im allgemeinen recht grosse Giftmengen verwendet wurden. Überhaupt sollte bei derartigen Untersuchungen das Verhältnis zwischen der Menge Katalysators und der Menge des Giftes stets beachtet werden, da natürlich bei grösseren Katalysatormengen auch grössere Giftmengen nötig sind, um den Katalysator zu paralysieren. Auch der Einfluss der „Inkubationszeit“, d. h. der Zeit der Berührung zwischen Katalysator und Gift vor Zusatz des H_2O_2 ist oft sehr wesentlich für den Eintritt und die Grösse der Lähmung.

Überschauen wir die Gründe, aus welchen die beobachteten Lähmungen der Platinwirkung zustandekommen können, so ergeben sich vier Gruppen:

1. Unter der zuerst von Haber[1]) und Grinberg und später von H. Euler[2]) vertretenen, bald zu besprechenden Annahme, dass zur Platinkatalyse des H_2O_2 das Vorhandensein von im Platin gelösten oder adsorbierten oder chemisch gebundenem Sauerstoff nötig ist, könnte man die Giftwirkung von Reduktionsmitteln, wie Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Hydroxylamin, Phosphor, Blausäure u. s. w. dadurch erklären, dass diese den Platinsauerstoff zerstören, und dass daher das H_2O_2 nicht mehr mit letzterem reagieren kann nach der Gleichung:



$$Pt_nO_y + yH_2O_2 = Pt_n + yH_2O + yO_2.$$

2. Die Platinoberfläche wird chemisch oder mechanisch verunreinigt, d. h. durch eine anders geartete unwirksame Schicht bedeckt. Dies

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 40 (1898).

[2]) Öfvers af K. Vetenskaps. Akad. Förhandl. 1900. 267.

könnte z. B. durch Abscheidung von Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff oder von Calomel aus dem Sublimat oder von PtJ_4 durch Jodzusatz geschehen. Es sei erwähnt, dass solche dünne Schichten vielleicht am besten durch optische Reflexionsmethoden erkannt werden könnten[1]).

3. Das Platin wird chemisch angegriffen und aufgelöst. Dieser Fall kann bei der Wirkung der Blausäure und Salzsäure vorliegen. Hiergegen haben wir aber den Einwand erhoben, dass die noch sehr merkliche Giftmenge im Verhältnis zur Platinmenge oft so klein sein kann, dass sie stöchiometrisch nicht zur Auflösung des Platins genügt.

4. Der Oberflächenzustand des Platins und damit sein Adsorptionsvermögen und seine katalytische Wirkung wird dadurch geändert, dass seine Potentialdifferenz gegen die Lösung und damit seine Oberflächenspannung sich erheblich verschiebt, und zwar infolge der Bildung komplexer Verbindungen wie H_2PtCy_4 u. s. w. Solche Fälle könnten bei der Vergiftung durch HCN, H_2S, Hydroxylamin, CO, Amylnitrit, Thiosulfat u. s. w. vorliegen. Diese letztere Hypothese lässt sich bei der Katalyse durch Quecksilberoberflächen, deren Spannung man chemisch oder (nach einem Vorschlag Ostwalds) elektrisch variiert, prüfen.

Bei der Vergiftung der Blut- und der Fermentkatalyse können durchaus analoge Verhältnisse auftreten, wie in den obigen vier Gruppen.

Es sei nochmals (vergl. S. 54, 73, 81) hervorgehoben, dass nach den Befunden von Al. Schmidt, R. Kobert[2]) u. a. das gereinigte Oxyhämoglobin überhaupt keine katalytische Wirkung auf H_2O_2 ausübt, sondern eine andere, daraus durch Umkrystallisieren entfernbare und hauptsächlich im Stroma enthaltene Substanz. Wir brauchen uns also nicht zu wundern, dass Stoffe, wie das Kaliumchlorat, zwar das Oxyhämoglobin in Methämoglobin umwandeln, jedoch die H_2O_2-Katalyse des Blutes entweder nur schwach oder gar nicht aufheben. Die H_2O_2-Katalyse hängt eben gar nicht von dem Oxyhämoglobin, sondern von dem im Blute daneben vorhandenen Stromakatalysator ab, der offenbar von $KClO_3$ wenig oder gar nicht, stark aber von Blausäure, Jod, Schwefelwasserstoff, Hydroxylamin u. s. w. gelähmt wird.

Das Oxyhämoglobin spielt also bei den Oxydationen im Blutlauf nicht die Rolle des Sauerstoffkatalysators, sondern nur die des Sauerstoffspeichers, wie etwa das Wasserstoffsuperoxyd bei der Oxydation des Indigos. Die eigentlichen Sauerstoffüberträger sind nach dem heu-

---

[1]) Vergl. Wernicke: Pogg. Ann. **159,** 198 (1876). O. Wiener: Wied. Ann. **31,** 643 (1887). Wallbott: Inaug.-Diss. Leipzig 1899. Die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Quecksilber.

[2]) Vergl. R. Kobert: Über Cyanmethämoglobin. Stuttgart 1891. S. 43.

tigen Stande der Forschung[1]) die neben dem Oxyhämoglobin vorhandenen Oxydationsfermente, welche im Stroma und in den Geweben enthalten sind[2]), und welche dieselbe Rolle spielen, wie das katalysierende Platin bei der Oxydation des Indigos. Vergl. S. 41 und 45!

Da der H_2O_2-Katalysator des Blutes hauptsächlich im Gerüst der Blutkörperchen enthalten ist (Kobert, Naturforscherversammlung Aachen 1900), so wird die Analogie der Blutkatalyse des H_2O_2 mit der Platinkatalyse desselben noch grösser insofern, als in beiden Fällen der Katalysator als eine äusserst feine Suspension in der Flüssigkeit verteilt enthalten ist. Die Platinteilchen meiner Zerstäubungsflüssigkeit sind also auch hierin den Blutkörperchen analog und übrigens wie diese permeabel für Sauerstoff.

IV. Schluss.

a. Einige der bisherigen Theorien der Katalyse:

Obwohl die beiden ersten Vertreter des Begriffes der Katalyse in seiner alten Form, Berzelius und Mitscherlich, denselben mehr zur Klassifizierung als zur „Erklärung" der zugehörigen Erscheinungen anwandten[3]), und obwohl Ostwald immer wieder die Notwendigkeit experimenteller Untersuchung und die Nutzlosigkeit mechanistischer Spekulationen auf diesem Gebiete betont hat, so hat es doch nicht an Versuchen gefehlt, die so rätselhaften und so wichtigen Kontakterscheinungen auf grob mechanische Weise zu erklären.

So schreibt Liebig[4]) zur Erklärung der Fermentwirkungen: „Diese Ursache ist die Fähigkeit, welche ein in Zersetzung oder Verbindung, d. h. in chemischer Aktion begriffener Körper besitzt, in einem anderen ihm berührenden Körper dieselbe chemische Thätigkeit hervorzurufen oder ihn fähig zu machen, dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt."

Diese Anschauung wurde zu pseudomechanischen Theorien der Fermentwirkung erweitert, und noch heute führen die Spekulationen[5]) über „Schwingungen" der Enzymmoleküle in allen physiologischen Lehrbüchern ein ebenso zähes wie unfruchtbares Dasein. Zum Unterschiede von der rechnenden und darum berechtigten kinetischen Gastheorie liess

[1]) Vergl. Hammarsten: Lehrb. d. physiol. Chem. (4. Aufl.) S. 3. 6. 7. 552.

[2]) Vergl. z. B. Röhmann u. Spitzer: Ber. d. d. chem. Ges. 28, 567 (1895). Litteratur bei Oppenheimer: Die Fermente. S. 285 ff.

[3]) Vergl. Ostwald: Dekanatsprogr. d. phil. Fak. 1898. Grundr. d. allg. Chem. (3. Aufl.) S. 518. Das physik. chem. Institut Leipzig. Einweihungsrede S. 40. 1898.

[4]) Lieb. Ann. **30**, 241. 363; **153**, 137. Pogg. Ann. 48, 106.

[5]) Vergl. O. Loew: Journ. f. prakt. Chem. (2) **11**, 374; Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 677, 866 (1890); Journ. physic. Chemistry **4**, 657 (1900).

sich eben mit derartigen vagen Vorstellungen über die Natur der Kontaktwirkung kein rechnerischer Ansatz finden. An anderer Stelle* habe ich einige historische Beispiele solcher mechanistischer Erklärungsversuche zusammengestellt, auf die hier verwiesen sei.

Zahlreich sind auch die chemischen Theorien der Katalyse: Schon Clement und Désormes nahmen bei der Theorie des Schwefelsäureprozesses eine abwechselnde Oxydation des Stickoxyds durch Luft und Reduktion der salpetrigen Säure durch SO_2 an, ebenso hat Schönbein[1]) zur Erklärung der katalytischen Wirkung von Bleiessig auf H_2O_2 eine abwechselnde Oxydation und Reduktion des Bleioxyds, also successive Addition und Abspaltung des Katalysators, angenommen, die wir heute eine Reaktion mit schnell verlaufender erster Stufe und langsam verlaufender zweiter Stufe (Folgereaktion)[2]) nennen würden.

Ähnliche abwechselnde Oxydationen und Reduktionen des Katalysators und auch des Platins durch Wasserstoffsnperoxyd oder Knallgas sind dann später wiederholt angenommen worden, so z. B. durch de la Rive[3]), Th. Fairlay[4]), Berthelot[5]), Schöne[6]), Bayley[7]), Bodenstein[8]) u. a. Ebenso nimmt M. Traube[9]) bei den hydrolysierenden Fermenten an, dass diese mit Hilfe einer Atomgruppe A des gärenden Körpers zuerst das Wasser zersetzen. A nimmt den Wasserstoff, das Ferment den Sauerstoff auf, um ihn auf eine andere Atomgruppe B des gärenden Körpers zu übertragen.

Die abwechselnde Addition und Abspaltung des Katalysators spielt auch heute noch eine wesentliche Rolle in der Lehre von der Katalyse z. B. in den bekannten Theorien des Schwefelsäureprozesses nach Clement und Désormes und der Ätherbildung nach Williamson, besonders auf organischem Gebiete, wo zahlreiche experimentelle Thatsachen, die namentlich von Wislicenus[10]) bei der Maleïnsäure und

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (1) 86, 98.

[2]) Ostwald: Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) **II** (2), 247 ff.

[3]) Pogg. Ann. 46, 489.

[4]) Journ. chem. Soc. (2) **31**, 1 u. 135. Graham-Otto: Lehrb. d. anorg. Chem. (5. Aufl.) **II** (1), 251.

[5]) Compt. rend. **125**, 271. Ann. Chim. Phys. (7) **13**, 30. Vergl. Bodländer: Über langsame Verbrennung. 392.

[6]) Lieb. Ann. **192**, 285; **193**, 241.

[7]) Phil. Mag. (5) **7**, 126. Jahresber. 1879. S. 180.

[8]) Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 690 (1899).

[9]) Theorie der Fermentwirkungen. Ges. Abhandlgn. S. 138.

[10]) Abhandl. d. Sächs. Akad. d. Wiss. 1887. van't Hoff: Lagerung der Atome (2. Aufl.) S. 77. Claisen: Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1154; **22**, 534. J. Schmidt: ibid. **33**, 3242. Wegscheider: Wiener Monatshefte **16**, 136. Friedel-Crafts nach Gattermann: Praxis d. org. Chem. (2. Aufl.) S. 267.

von Skraup[1]) besonders beim Cinchonin gefunden worden sind, darauf hindeuten. Über den Einfluss der Addition des Katalysators hat auch J. Wagner[2]) bei der beschleunigten Reaktion zwischen Permanganat und Salzsäure in Gegenwart von Metallsalzen als Katalysatoren einige bemerkenswerte Thatsachen beigebracht. Er nennt solche Beschleunigungen durch Stufenreaktionen oder Nebenreaktionen „Pseudokatalysen". Mathematisch sind solche Fälle in sehr allgemeiner Weise neuerdings von R. Wegscheider[3]) behandelt worden.

In einer älteren Notiz[4]) bringt übrigens Liebig viel rationellere Vermutungen als seine spätere oben erwähnte mechanistische Spekulation, und zwar bei der Besprechung der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds, ja man findet hier schon sogar den später auch von Gernez[5]) versuchten, aber von mir und Müller-von Berneck* an anderer Stelle widerlegten Hinweis auf die Auslösung von Gasübersättigungen durch pulverförmige Körper, die von einer Gasschicht umhüllt sind. Ebenso macht bereits Liebig den Versuch, die Zersetzung auf eine elektrische Ladung der beiden angrenzenden Phasen zurückzuführen.

Verwandt mit dieser letzten Hypothese ist Hüfners[6]) Annahme, dass die katalytische Fermentwirkung darin bestehen kann, dass der Zusammenhang der Wasserionen *H* und *OH* und das Gefüge der zu hydrolysierenden Substanzen durch die „Zugkraft" des Katalysators „gelockert" werde. Nach Nencki[7]) wirken die Fermente dadurch, dass sie die Fähigkeit besitzen, Wasser in Hydroxyl und Wasserstoff zu spalten. Nach Nasse[8]) soll ein Ferment sogar Ionen bilden. Bei der Annahme von kapillarelektrischen Doppelschichten (vergl. S. 16 und 17) sind solche Spekulationen nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen.

Schon 1888 hat J. J. Thomson[9]) unter Hinweis auf ältere Versuche von van't Hoff[10]) darauf hingedeutet, dass die Oberflächenspannung des reagierenden Systems gegen die Gefässwände einen katalytischen

---

[1]) Wiener Monatshefte **20**, 571 (1899).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 65 (1899).

[3]) Wiener Monatshefte **21**, 693 (1900).

[4]) Liebig: Lieb. Ann. **2**, 26—27.

[5]) Ann. scientif. de l'Ecole norm. sup. (2) **4**, 336.

[6]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **10**, 399.

[7]) Die Lehre von den fermentativen Gerinnungen. Dorpat 1876. Fehling: Handwörterb. **3**, 220.

[8]) Malys Jahrb. 1894. 718.

[9]) Applic. of Dyn. S. 206. 236. Vergl. W. Gibbs: Thermodyn. Studien.

[10]) Etud. d. dyn. chim. S. 56.

Effekt hervorbringen kann. Spring[1]) hat später eine ähnliche Hypothese aufgestellt. Ein ähnlicher Gesichtspunkt war schon früher von Faraday[2]) eingeführt worden und ebenso von Liebig[3]). Faraday weist darauf hin, dass alle porösen Körper, auch Metalle, eine grosse Menge von Gasen auf ihrer Oberfläche verdichten können[4]), und dass auch diese Wirkung eine für Katalysator und katalysierte Substanz auswählende und spezifische sei.

Bodländer[5]) vermutet, dass fein verteilte Edelmetalle und Mangansuperoxyd durch eine „Oberflächenkondensation der Sauerstoffatome" das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen sollen.

Meines Erachtens hat vielleicht die Thatsache Bedeutung, dass das katalytische Platin oder Palladium eine Art von halbdurchlässiger Wand[6]) für O_2 und H_2 bildet*, indem es diese Gase löst oder chemisch absorbiert. Somit werden analog einer bereits von Deville[7]) ausgesprochenen Idee die Reaktionsprodukte sehr schnell entfernt. Es ist jedenfalls auffällig, dass die betreffenden Kontaktsubstanzen meistens physikalisch oder chemisch (vergl. O_2-Übertragung durch *Pt* oder *MnO*) gerade diejenige Reaktionskomponente absorbieren, deren Abspaltung oder Übertragung sie beschleunigen, wie auch H. Euler neuerdings hervorhebt (l. c.). Es würde somit schon die Fähigkeit des Platins, der organischen Gewebe und gewisser kolloidaler Organismusbestandteile, als halbdurchlässige Wand funktionieren zu können, zur Erklärung ihrer fermentativen katalytischen Wirkung dienen können. Die ungeheure Oberflächenentwickelung solcher katalytisch wirkender Wände in den Geweben (vergl S. 54) würde den kolloidalen Zustand des tierischen Körpers auch von diesem Gesichtspunkte aus als zweckmässig erscheinen lassen.

Auch auf die Verschiedenheit der Löslichkeiten des Knallgases und seiner Reaktionsprodukte, des Wassers, im Platin weist Faraday bei der Knallgaskatalyse hin. Auch heute ist Faradays Auffassung noch ganz plausibel. Das Platin oder das Ferment würde also in diesen Fällen die Rolle eines Mediums spielen, in welchem der Vorgang

[1]) Bull. de l'Acad. Belg. (3) **30**, 37.

[2]) Phil. Trans. 1834. Ostwalds Klassiker 87, 25.

[3]) Pogg. Ann. **17**, 101. Vergl. Ostwald: Dekanatsprogr. l. c. S. 26 u. 28.

[4]) Litteraturverzeichnis über Gasokklusion s. Bose: Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 710 (1900).

[5]) Über langs. Verbrennung. S. 425. 429—431.

[6]) van't Hoff: Vorlesungen **II**, 32. Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 329 (1890). Ramsay: ibid. **15**, 518 (1894). Nernst: ibid. **6**, 37 (1890). Luther: ibid. **19**, 544 (1896).

[7]) Compt. rend. **56**, 729. Leçons sur la Dissoc. p. 365. Ladenburg: Gesch. d. Chem. S. 326—327.

wegen der höheren Konzentration der reagierenden Stoffe und besonders wegen einer eventuell grösseren Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Medium[1]) schneller verliefe als ohne dieses Medium. Bodenstein[2]) bei der Knallgaskatalyse und Euler (l. c.) bei der Wasserstoffsuperoxydkatalyse äussern sich in diesem Sinne.

Ich habe versucht, einen solchen einfachen, messbaren Fall experimentell zu konstruieren: Man hätte also eine (am besten praktisch vollständig verlaufende) Reaktion zu finden, welche im Medium *A*, bei gleichen Konzentrationen der Reaktionskomponenten sehr vielmal schneller verläuft, als in einem mit *A* nicht mischbaren Medium *B*. Ausserdem sollen die Verteilungskoëffizienten der reagierenden Stoffe solche Werte haben, dass diese Stoffe im Medium *A* vielmal leichter löslich sind, als im Medium *B*. Dagegen sollen womöglich die Reaktionsprodukte in *B* leichter löslich sein als in *A*. Löse ich nun die reagierenden Stoffe im Medium *B* auf, so wird die Reaktion langsam verlaufen, setze ich nun aber eine Spur des Lösungsmittels *A* als Emulsion hinzu, so wird diese Emulsion von *A* die Rolle eines „Fermentes" spielen, d. h. die Reaktion katalytisch enorm beschleunigen. Schon in einer schönen Arbeit von H. Goldschmidt[3]) ist das Problem der Reaktionsgeschwindigkeit in einem zweiphasigen flüssigen Systeme behandelt, freilich nur mit dem Zwecke, die Reaktion zu verlangsamen und nicht wie ein Ferment zu beschleunigen.

Es ist mir bisher nicht gelungen, einen Fall, der obigen idealen Anforderungen ganz entspricht, zu finden. Indessen habe ich aber in einigen in Gemeinschaft mit Herrn A. Findlay angestellten Vorversuchen gefunden, dass sich Methylacetat in mit Wasser gesättigtem Benzol durch Triäthylamin bei 25^0 nur äusserst langsam verseifen lässt, dass dagegen diese Verseifung sehr erheblich beschleunigt wird, wenn man eine Emulsion von etwa 2·5 $^0/_0$ Wasser hinzugiebt. Die wässerige Phase spielt also in diesen noch mit Vorbehalt wiedergegebenen Versuchen die Rolle eines Verseifungsfermentes. Dieser Fall hat aber auch noch den Fehler, dass das Lösungsmittel *A* (das Wasser) gleichzeitig Reaktionskomponente ist.

Schon bei Faraday[4]) finden sich Hinweise auf die Analogie mit der auslösenden Wirkung, welche durch „Keime" auf die Bildung

---

[1]) Vergl. Menschutkin: Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 611 (1887); 6, 41 (1890). van't Hoff: Vorlesungen I, 205. 217. Ostwald: Grundr. (3. Aufl.) S. 303.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 690 (1899).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 235 (1899).

[4]) Ostwalds Klassiker 87, 33.

nener Phasen bei Übersättigung von metastabilen Dämpfen oder Überkühlung metastabiler Flüssigkeiten [1]) ausgeübt wird. Zu jeder solcher Auslösung gehört aber, wie Faraday hervorhebt, eine spezifische Art der Keime, was ebenfalls mit den Erfahrungen der Kontaktkatalyse stimmen würde. Nach neueren Anschauungen würden wir von diesem Standpunkte aus sagen, dass z. B. das H_2O_2 katalysierende Platin einem Systeme angehört, dessen Bestandteile Platin, Wasser und Sauerstoffgas sind, und worin die Phasen Wasser und Sauerstoffgas neben Platin (eventuell neben dessen Oxyd oder einer festen Lösung von Sauerstoff im Platin) stabiler sind, als die Phasen: konzentriertere H_2O_2-Lösung und deren Dampf. Die Platinteilchen würden dann nur dieselbe Rolle haben, wie Krystallfragmente von Natriumacetat beim Eintragen in eine übersättigte Lösung dieses Acetats. Vgl. S. 51!

Für diese Frage scheint besonders eine Beobachtung von F. Haber und S. Grinberg [2]) wertvoll, welche durch die schnellere Depolarisation einer mit Sauerstoff beladenen Platinelektrode in Gegenwart von H_2O_2 nachwiesen, dass die geringsten mit der Titansäurereaktion noch nachweisbaren Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen mit dem Sauerstoff an Platinoberflächen nicht dauernd verträglich sind.

Auch die späteren Ausführungen von Haber [3]) enthalten diesen sehr aufklärenden Gesichtspunkt. Entnehmen wir denselben das für uns Wesentliche, so ergiebt sich folgendes:

Nach den elektromotorischen Messungen von Smale [4]), Ihle [5]), Haber und Grinberg (l. c.) benimmt sich Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Platinelektroden wie ein Stoff mit höherem Reduktionspotential als Sauerstoffgas. Denken wir uns eine Kette, deren Platinpol von Sauerstoffgas, der andere von H_2O_2 bespült wird, so wird also der Sauerstoff im Platin verschwinden und OH'-Ionen liefern, indem gleichzeitig das H_2O_2 als Reduktionsmittel arbeitet, d. h. in $H^{\cdot}$-Ionen und Sauerstoffgas zerfällt, während der Strom freiwillig in der Kette vom Wasserstoffsuperoxyd zum Sauerstoffpol geht. Das Resultat ist also, dass der im Platin gelöste Sauerstoff verschwindet unter gleichzeitigem Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds und unter Bildung von H_2O und Sauerstoffgas. Dasselbe, was in der Kette elektrolytisch geschieht, passiert natürlich auch bei chemischem Kurzschluss, d. h. bei Berührung von Platinsauerstoff mit Wasserstoffsuperoxyd. Die Katalyse des H_2O_2

[1]) Vergl. Ostwald: Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) **II** (2), 566, 704—784.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 39.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 515 (1900).
[4]) ibid. 14, 590 (1894). [5]) ibid. **22**, 114 (1897).

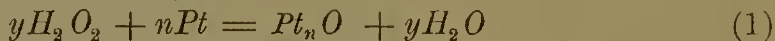
durch Platin erfolgt also in zwei Stufen: Bildung von Platinsauerstoffphase und „Reduktion" derselben durch das Reduktionsmittel H_2O_2 unter Entwickelung von Sauerstoffgas. Der Fall hat die grösste Ähnlichkeit mit der Auffassung der H_2O_2-Katalyse (S. 89) durch Bleisuperoxyd nach Schönbein[1], die Existenz eines Platinoxyds in diesem System würde dann auch die Beschleunigung durch OH'-Ionen erklären.

Wir verstehen jetzt, warum wir öfter (S. 56) bei schneller Reaktion*)**) ein allmähliches Ansteigen der katalytischen Aktivität meiner Platinlösung und der Konstante erster Ordnung während der Reaktion beobachtet haben. Dasselbe beruht offenbar darauf, dass die erste Stufe, die schnelle Bildung der festen Platinsauerstoffphase noch nicht ihr stationäres Gleichgewicht und ihre konstante Zusammensetzung erreicht hatte.

Auch neuere Versuche von H. Euler[2] an Platinblechen bekräftigen diese Anschauung. Derselbe teilt mit, dass sorgfältig von Sauerstoff befreites Platin im ersten Teile des Versuches viel langsamere Katalyse für H_2O_2 ergab als sauerstoffhaltiges Platin, und dass die sauerstoffarmen Platinbleche erst in Berührung mit H_2O_2, also nach seiner Meinung durch Sauerstoffaufnahme[3], sich wieder erholten und ihre alte Wirksamkeit wieder erlangten.

Dass wir gefunden haben, dass gerade viele Reduktionsmittel so lähmend auf die H_2O_2-Katalyse wirken (S. 86), dürfte ebenfalls in den Rahmen der Haber'schen Theorie von der Notwendigkeit einer Platinsauerstoffphase passen.

Die Haber'sche Anschauung, dass die Platinkatalyse des H_2O_2 in einer stufenweisen Reduktion und Oxydation desselben nach den Gleichungen:



$$yH_2O_2 + nPt = Pt_nO + yH_2O \qquad (1)$$



und

$$Pt_nO_y + yH_2O_2 = nPt + yH_2O + yO_2 \qquad (2)$$

besteht, scheint mir in der That die zur Zeit beste Darstellung der Erscheinungen und zugleich wieder ein gutes Beispiel des Ostwald-schen Satzes[4] von den instabilen zuerst auftretenden Stufen zu sein.

---

[1] Journ. f. prakt. Chem. (1) 86, 98. Vergl. auch Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 293. 345 (1899).

[2] Öfvers. af Svensk. Vetensk. Akad. Förhandl. 1900. 267.

[3] Hier kann man freilich auch eine Vergiftung des Platins durch den angewandten mit S oder As ev. verunreinigten Wasserstoff und nachfolgende Erholung vermuten.

[4] Ostwald: Grundr. d. allg. Chem. (3. Aufl.) S. 313.

Dagegen halte ich die sowohl bei Haber vorhandene wie namentlich bei Euler und Bose[1]) betonte Hypothese, dass es sich beim Platinsauerstoff um atomistischen Sauerstoff handle, für entbehrlich und vorderhand unbewiesen, bis wir ausführliche Untersuchungen über den Zustand des Sauerstoffes im Platin besitzen. Es empfiehlt sich vielleicht, solche Untersuchungen über den Zustand des Sauerstoffs im Platin u. s. w. mit dem aus meinen Solen leicht durch Gefrieren koaguliert erhältlichen feinverteilten Platin anzustellen, das ja nur die Elemente des Wassers als Verunreinigung enthalten kann. Die schönen Versuche von Mond, Ramsay und Shields[2]) sprechen für die Bildung von Platinoxydul in solchen Systemen.

Es sei hervorgehoben, dass, wenn auch der Fall der Platinkatalyse des H_2O_2 in Haber's Theorie sich als Pseudokatalyse nach Wagner's Nomenklatur herausstellt, d. h. als Stufenreaktion, es doch gewiss Fälle giebt, wo reine Katalyse ohne Beteiligung des Katalysators an der Reaktion, z. B. beim Einfluss des Mediums, vorliegt.

b. Zusammenfassung:

Der Inhalt des Vorstehenden sei noch einmal kurz zusammengefasst:

A. 1. Es wurde eine Übersicht über die Eigenschaften der kolloidalen Lösungen gegeben. Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Kolloide bei der Diffusion, die verschwindende Kleinheit ihres osmotischen Druckes, ihr Verhalten im elektrischen Potentialgefälle, ihre Koagulation, ihr Verhalten gegen Elektrolyte, ihr Adsorptionsvermögen, ihre irreveriblen und sehr langsamen Zustandsänderungen, ihre Undurchlässigkeit für andere Kolloide und ihre mit dem Nicol nachweisbare Inhomogenität.

2. Die Koagulation durch Elektrolyte wurde nach den Versuchen von Coehn, Hardy u. a. als eine Erscheinung gedeutet, welche mit der von Lippmann, Helmholtz, Ostwald, Rothmund u. a. untersuchten Funktion von Potentialdifferenz und Oberflächenspannung zusammenhängt.

3. Es wurde ein Verfahren angegeben, um durch elektrische Kathodenzerstäubung direkt aus Wasser und Metall die kolloidalen Sole von Gold, Platin, Iridium, Palladium, Silber und Kadmium zu erhalten.

4. Es wurden die Eigenschaften dieser Sole beschrieben.

5. Es wurde eine aus der Ionendissociation des Wassers folgende Erklärung dafür erhalten, dass verdünnte Alkalilösungen die Instabilität des Goldsols vermindern, konzentrierte aber dieselbe erhöhen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 701 (1900). [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 685 (1898).

6. Es wurde nachgewiesen, dass es die Kathode ist, welche zerstäubt.

7. Die elektrische Herstellungsmethode bekräftigt die Ansicht, dass die Sole äusserst feinverteilte mikroheterogene Systeme sind.

8. Das Kadmium wurde so zum erstenmal als Hydrosol erhalten.

B. Es wurden die katalytischen Eigenschaften dieser Metallsole, die lebhaft an die ebenfalls kolloidalen und katalytisch wirkenden Fermente erinnern, untersucht (in Gemeinschaft mit R. Müller von Berneck, K. Ikeda u. W. Reinders):

1. Es wurde im Anschluss an die Arbeiten und Ideen von Berzelius, Schönbein, M. Traube, Ostwald u. a. an einer Reihe von Reaktionen gezeigt, dass die Kontaktwirkung der Metalle häufig dieselbe ist, wie die der organischen Fermente.

2. Das elektrisch hergestellte Platinsol wirkt bei einer Reihe von Reaktionen wie Platinmohr und wie organische Fermente und hat den Vorteil vor Platinblechen etc., beim Studium der Katalyse die Menge des Platins dosieren und äusserst fein verdünnen zu lassen.

3. Es wurde daher zum erstenmal die Platinkatalyse mit den Methoden der chemischen Kinetik quantitativ messbar, und man erhielt in Parallelversuchen gleiche Resultate bei der Zersetzung des H_2O_2, die nach Schönbein das „Urbild aller Gärungen" und auch vielen organischen Fermenten, resp. Enzymen eigentümlich ist.

4. Es wurde festgestellt, dass Platin noch in einer Verdünnung von 70 Millionen Litern und Gold in einer Verdünnung von ungefähr 1 Million Litern Wasser pro 1 *g*-Atom Metall die H_2O_2-Zersetzung merklich beschleunigen kann. Ebenso wurde festgestellt, dass in alkalischen Systemen noch 1 Mol MnO_2 in ungefähr 10 Millionen, Co_2O_3 in 2 Millionen, CuO_2 in 1 Million und PbO_2 in 100000 Litern Wasser noch merklich katalysieren, nicht merklich aber $Fe(OH)_3$. In saurer Lösung ist die Wirkung der genannten Stoffe viel kleiner, am stärksten wirkt hier aber Eisen, dann folgen Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel und Blei.

5. Bei konstanter Menge und konstantem Zustande des zugesetzten Platinsols erwies sich die H_2O_2-Katalyse in neutraler und saurer Lösung nach ihrer quantitativ bestimmten Geschwindigkeitsgleichung als eine monomolekulare Reaktion.

6. Es wurde gezeigt, dass nach Versuchen von Herrn Calvert in alkalischer Lösung das H_2O_2 zum Teil als Säure fungiert, also kein einheitlicher Stoff mehr ist. Es sind daher hier die Gleichungen der che-

mischen Kinetik des H_2O_2 andere und in alkalischer Lösung zur Zeit noch nicht bekannt.

Die charakteristische Kurve mit Maximum der Katalyse, welches Jacobson bei organischen Fermentwirkungen auf H_2O_2 und O'Sullivan und Tompson für das Invertin mit Rohrzucker und Säure fanden, wurde auch für die Zersetzung des H_2O_2 bei steigenden Alkalimengen mit Gold und mit Platin wiedergefunden.

7. Die Analogie des Platinsols zu den organischen Fermenten besteht auch darin, dass es freiwillig langsam, rascher bei gewissen Zusätzen und beim Erwärmen seinen Zustand und damit seine katalytische Wirksamkeit ändert. Eine bestimmte Ordnung der Reaktion konnte aber beim Platin deshalb gefunden werden, weil diese Zustandsänderung des Platins meist viel langsamer verläuft, als die H_2O_2-Zersetzung.

8. Durch Elektrolyte wird der kolloidale Zustand und damit auch die Aktivität des Platins beeinflusst, was ebenfalls bei Fermenten zutrifft. Die Beeinflussung ist häufig eine zeitliche und langsam sich vollziehende.

9. Die Katalyse nimmt mit der Menge des Platins und Goldes zu, und zwar nicht proportional derselben, sondern schneller.

10. Solange die freiwillige Zustandsänderung des Platins während der Katalyse relativ langsam zu dieser verläuft, gilt auf für die Temperaturfunktion der katalysierten Geschwindigkeit die Gleichung von Arrhenius. Indessen wurde gezeigt, dass das Platin, namentlich in Gegenwart von Elektrolyten, bei höherer Temperatur seine Wirksamkeit erheblich und merklich schnell vermindert, so dass auch bei der Platinkatalyse wie bei der Wirkung der Fermente durch genügend lange Versuchsdauer das sogenannte „Temperaturoptimum" der Physiologen zustandekommen kann.

11. Ganz besonders auffallend ist die Analogie der Gold- und Platinsole zu den Enzymen und dem Blute bezüglich ihrer Eigenschaft, durch geringe Spuren gewisser Gifte inaktiviert zu werden:

Die lähmende Wirkung auf die Platinkatalyse ist noch sehr merklich

bei Zusatz von	0·0000001 g-Mol	H_2S	pro Lit.
„ „ „	0·00000005 „	HCN	„ „
„ „ „	0·00000005 „	ICN	„ „
„ „ „	0·0000001 „	J_2	„ „
„ „ „	0·00004 „	Br_2	„ „
„ „ „	0·00004 „	$NH_2 \cdot OH$	„ „

bei Zusatz	von	0·00018	g-Mol	$C_6H_5 \cdot NH_2$	pro	Lit.
„	„	„	0·00004	„	P_4	„	„
„	„	„	0·00024	„	PH_3	„	„
„	„	„	0·001	„	$C_2O_4H_2$	„	„
„	„	„	0·000001	„	$HgCl_2$	„	„
„	„	„	0·0048	„	$HgCy_2$	„	„
„	„	„	0·002	„	Na_2SO_3	„	„
„	„	„	0·0002	„	$Na_2S_2O_3$	„	„
„	„	„	0·0003	„	HCl	„	„

Sehr stark lähmend wirkten auch Kohlenoxyd, Arsenwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und zersetztes Amylnitrit, schwächer salpetrige Säure, Pyrogallol und arsenige Säure, noch schwächer Nitrobenzol, Flusssäure und Fluorammonium, nahezu gar nicht Kaliumchlorat, Schwefelsäure, Salpetersäure, Äther, Alkohol, Glycerin, Amylalkohol etc.

In der Mehrzahl der Fälle war eine Übereinstimmung in der lähmenden Wirkung obiger „Gifte“ auf die Ferment- und Blutkatalyse und auf die Platinkatalyse unverkennbar, doch sind auch Ausnahmen vorhanden.

Bei der Lähmung der Platinkatalyse durch HCN, CO, P, PH_3, Na_2SO_3, $NH_2.OH$ etc. traten Erholungserscheinungen ein, was bei der leichten Oxydierbarkeit dieser Stoffe leicht erklärlich ist. Auch hierfür giebt es Analogien bei den Enzymen. Besonders charakteristisch benimmt sich CO, wobei noch besonders interessant die Erscheinung ist, dass von der CO-Vergiftung erholtes Platinsol viel aktiver ist als zuvor. Die Reihenfolge des Zusatzes von Gift und H_2O_2 zum Katalysator hat, wie bei Enzymen, oft grossen Einfluss auf die Stärke der eintretenden Lähmung, ebenso auch die „Inkubationszeit“ des Giftes mit dem Platin vor Zusatz des H_2O_2.

Alle diese Thatsachen deuten auf eine ausgesprochene Analogie zwischen den Kontaktwirkungen in der anorganischen Welt und den Fermentwirkungen in der organischen Welt hin. Da es sich bei meinen kolloidalen Katalysatoren um Reaktionen handelt, die an ungeheuer entwickelten Oberflächen stattfinden, so ist es durchaus wahrscheinlich, dass Ähnliches auch bei den Wirkungen der Fermente, Enzyme, Blutkörperchen und oxydierenden und katalysierenden Organgewebe vorliegt. Wir sehen also, dass der Organismus nicht nur deshalb seine ungeheuren Oberflächen in den Geweben und kolloidalen Fermenten entwickelt, weil er osmotische Vorgänge braucht, sondern auch wegen der möglichst grossen katalytischen

Wirksamkeit solcher Oberflächen. Wenn also Boltzmann[1]) sagt, dass der Kampf der Lebewesen ums Dasein ein Kampf um die freie Energie sei, so ist von allen Energiearten jedenfalls die freie Energie der Oberflächen für den Organismus eine der wichtigsten.

Zum Schluss brauche ich mich wohl kaum dagegen zu verwahren, als wolle ich hier irgend eine geheimnisvolle Identität zwischen den Metallen und den Enzymen aufstellen. Aber, wenn man sich auch vor Übertreibungen der allerdings überraschenden zahlreichen Analogien zu hüten hat, so muss man doch die kolloidalen Metallsole (und wahrscheinlich auch Sole von MnO_2 etc.) in vielen Beziehungen wenigstens als anorganische Modelle der organischen Enzyme betrachten. Diese Modelleigenschaft erhalten die kolloidalen Metalllösungen (und einige Superoxyde) hauptsächlich wegen der folgenden Eigenschaften:

1. wegen ihrer starken katalytischen Fähigkeiten,

2. wegen ihres kolloidalen, oft sehr labilen Zustandes, mit ungeheurer Oberflächenentwickelung, welcher oft irreversible Veränderungen erleiden kann,

3. wegen ihrer Fähigkeit, gewisse Stoffe chemisch durch Komplexbildung etc. oder durch Adsorption zu binden. (Auch ihre Halbdurchlässigkeit für gewisse Stoffe kommt vielleicht mit in Betracht.)

Jedenfalls aber dürfte dem Physiologen durch diese Untersuchungen der Beweis für den von Ostwald immer wieder betonten Satz erbracht sein, dass für ihn ein ausführliches Studium der Lehre von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit und von der Katalyse durchaus erwünscht ist.

Ich kann diese Zeilen nicht schliessen, ohne der vielfachen Anregung dankend zu gedenken, die ich von meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. W. Ostwald, auf dem von ihm aus alten Trümmern neu geschaffenen Gebiete der Katalyse empfangen habe.

Ebenso ist es mir ein aufrichtiges Herzensbedürfnis, meinen lieben und geschätzten Mitarbeitern, den Herren R. Müller von Berneck, K. Ikeda und W. Reinders für ihre grosse und geschickte experimentelle Hilfe und auch für manchen theoretischen Gedankenaustausch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

---

[1]) Der zweite Hauptsatz der mechan. Wärmetheorie. Wien 1886. Cit. nach Nernst: Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) S. 689.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
November 1900.



Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

Anorganische Fermente

Darstellung kolloidaler Metalle auf elektrischem Wege
und
Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften.

Kontaktchemische Studie

von

Dr. phil. Georg Bredig
Privatdozent der Chemie a. d. Universität Leipzig.

Mit 6 Figuren im Text.

Leipzig
Verlag von Wilhelm Engelmann
1901.

